



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 319/14, 323/04, 323/20, 391/02, 29/38, 29/62, 33/46, 33/48, 35/52, C07F 7/18, C07C 41/30, 43/313, 45/42, 49/713, 303/24, 305/06, 213/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/22435 (43) Date de publication internationale: 28 mai 1998 (28.05.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02062 (22) Date de dépôt international: 17 novembre 1997 (17.11.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/14133 15 novembre 1996 (15.11.96) FR 97/06516 23 mai 1997 (23.05.97) FR 97/06517 23 mai 1997 (23.05.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ROQUES, Nicolas [FR/FR]; 37, rue Saint Nestor, F-69008 Lyon (FR). RUSSELL, James [FR/FR]; 6, Puech Long, F-30340 Rousson (FR). LANGLOIS, Bernard [FR/FR]; 91, rue Duguesclin, F-69006 Lyon (FR). SAINT-JALMES, Laurent [FR/FR]; 16, rue Latouche Tréville, F-69330 Meyzieu (FR). LARGE, Sylvie [FR/FR]; 11, avenue Rossellini, F-69100 Villeurbanne (FR).		(74) Mandataire: RICALENS, François; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (81) Etats désignés: AL, AM, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KG, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COMPOUNDS USEFUL FOR PERHALOGENOALKYLATION, REAGENT FOR IMPLEMENTING THESE COMPOUNDS AND SYNTHESIS METHOD FOR OBTAINING THESE COMPOUNDS (54) Titre: COMPOSES UTILES POUR LA PERHALOGENOALCOYLATION, REACTIF POUR METTRE EN OEUVRE CES COMPOSES ET PROCEDE DE SYNTHESE POUR L'OBTENTION DE CES COMPOSES (57) Abstract <p>The invention concerns a reagent and a family of compounds. The reagent contains by successive or simultaneous addition: a material of formula RfH, a silicophilic base, a trivalent nitrogenous derivative containing no hydrogen and at least two silyl groups. The invention is useful for organic synthesis.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention a pour objet un réactif et une famille de composés. Le réactif comporte pour addition successive ou simultanée: un matériau de formule RfH, une base silicophile et un dérivé azoté trivalent persilylé. Application à la synthèse organique.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

COMPOSES UTILES POUR LA PERHALOGENOALCOYLATION, REACTIF
POUR METTRE EN OEUVRE CES COMPOSES ET PROCEDE DE SYNTHESE
POUR L'OBTENTION DE CES COMPOSES

5

La présente invention a pour objet un procédé utile pour la perfluoroalcoylation et ainsi qu'un réactif pour mettre en oeuvre ce procédé. Elle concerne plus particulièrement un réactif et un procédé pour greffer un groupement
10 difluorométhyle substitué sur un composé comportant au moins une fonction électrophile. Elle concerne plus particulièrement une technique pour perfluoroalcoyler différents composés par des réactions de substitution nucléophile ou d'addition typiquement réalisées par des dérivés organométalliques.

15 Les techniques de perfluoroalcoylation, ou les techniques équivalentes, utilisent en général des dérivés du type iodure ou bromure de perfluoroalcoyle, en présence de zinc. Cette technique est donc coûteuse, tout en nécessitant des installations de traitement des rejets métalliques qu'il convient de traiter car le zinc est un polluant important des cours d'eau. En outre les composés de type
20 bromure de trifluorométhyle présentent un effet de serre considérable.

Les autres techniques, où le radical perfluoroalcoyle ne forme pas un intermédiaire réactif stabilisé du type organo-métallique, sont en général difficiles à mettre en oeuvre en raison de la très faible stabilité des anions perfluorés libres dans les milieux réactionnels. Ces derniers conduisent en général à des produits
25 du type carbène, lesquels lorsqu'ils réagissent ont perdu un de leurs substituants. C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un réactif qui permette une perfluoroalcoylation selon un mécanisme du type faisant intervenir carbanion, sans faire appel à des organométalliques de métaux de transition comme le zinc.

30 On a souvent cherché à utiliser comme source de radicaux perfluoroalcoyle, plus généralement de radicaux trifluorométhyle, des acides perfluorocarboxyliques, en mettant en oeuvre des réactions de décomposition visant à éliminer le fragment carboxylique desdits acides en libérant du bioxyde de carbone. Toutefois, les succès qui avaient été obtenus étaient très mitigés et utilisaient des systèmes
35 catalytiques particulièrement compliqués. Les radicaux perfluoroalcoyle ou leurs équivalents engendrés par la décomposition desdits acides perfluorocarboxyliques étaient en outre instables dans le milieu réactionnel et nécessitaient l'emploi d'agents stabilisants.

Plus récemment SHONO dans un article intitulé "a novel trifluorométhylation of aldehydes and ketones promoted by an electrogenerated base " et publié dans J. Org. Chem. 1991, 56, 2-4 a essayé de réaliser des réactions de perfluorométhylation à partir de fluoroforme et montré qu'il était très difficile d'obtenir des résultats positifs en l'absence de la base constituée de l'anion pyrrolidonyle associé à un cation ammonium quaternaire et ce à la condition expresse que cette base fût engendrée par électrolyse.

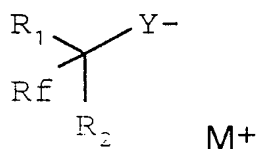
Au cours de cette étude comparative, en prenant comme réaction test la trifluorométhylation du benzaldéhyde selon la technique dite de Barbier (qui consiste à ajouter base et fluoroforme sur le substrat), cet auteur concluait que les résultats obtenus à partir d'autres bases donnaient des rendements nuls ou médiocres et que les réactions parasites et notamment celle de Cannizzaro (dismutation du benzaldéhyde en acide benzoïque et en alcool benzylique), étaient majoritaires [mais les modes opératoires relatifs aux bases usuelles (tertiobutylate de potassium, hydrure de sodium,.....) n'y sont pas décrits].

Toutefois les techniques utilisant les bases électroengendrées décrites par cet auteur nécessitent d'une part un appareillage complexe et d'autre part un tour de main tel qu'elles sont délicates à reproduire et extrêmement difficiles à extrapoler à des échelles industrielles. Enfin l'utilisation des ammoniums quaternaires qui sont très hygroscopiques implique beaucoup de minutie.

La présente invention se propose d'obvier aux inconvénients des procédés existants en fournissant un réactif non nocif pour l'environnement et capable de conduire aux produits désirés avec un rendement satisfaisant.

Un autre but de la présente invention est de proposer des réactifs et des conditions opératoires qui pallient les inconvénients des ammoniums quaternaires et qui permettent ainsi de les utiliser.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'un réactif qui comporte au moins un des composés de formule :

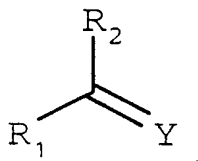


où Y représente un atome de chalcogène avantageusement d'oxygène

où M⁺ représente un cation, avantageusement monovalent et de préférence choisi parmi les alcalins et les phosphoniums ;

où R₁ est un radical choisi parmi l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés tel que aryle (y compris alcoylaryle), alcoyle (y compris aralcoyle et cycloalcoyle)

- où R_2 est un radical choisi parmi les radicaux hydrocarbonés tel que aryle (y compris alcoylaryle), alcoyle (y compris aralcoyle et cycloalcoyle), parmi les fonctions amines avantageusement persubstituées (c'est-à-dire dont l'azote ne porte plus d'hydrogène), les fonctions acyloxyles, les fonctions hydrocarbyloxyles, avec la double condition que lorsque M^+ est alcalin ou phosphonium et que R_1 est hydrogène R_2 n'est ni phényle ni diméthylamino ; et que lorsque M^+ est ammonium quaternaire, ledit réactif comporte en outre au moins dérivé azoté trivalent persilylé (par persilylé il faut comprendre un dérivé qui comporte pas d'hydrogène et au moins deux groupes silyles, de préférence trois) ; et qui est susceptible d'être obtenu par mise en contact dans un milieu polaire et peu ou non protique, d'un matériau de formule R_fH et d'une base avec un substrat porteur d'au moins une double liaison de type $>C=Y$ et de formule .



- Le composé d'addition du fluoroforme sur le DMF avait peut être déjà été obtenu, mais non identifié, lors d'essai (par voie dite Grignard) servant d'exemple à la demande française (FR95/13996) non publiée lors du dépôt de la plus ancienne demande prioritaire (FR96/14133) à la présente demande.
- Selon la présente invention, ledit réactif peut comporter en outre un solvant (ou mélange de solvants) polaire et peu ou non protique.
- Selon un mode préféré, ledit composé de formule IV est présent à une concentration au moins égale à une millimole par litre, avantageusement à 5 millimoles par litre, de préférence 10 millimoles par litre.
- Le réactif visé ci-dessus peut être obtenu par l'usage d'un autre réactif, également utile pour l'obtention de dérivé fluoré qui comporte pour addition successive ou simultanée :
- une base silicophile ;
 - et
 - un matériau de formule R_f-Z avec Z choisi parmi l'hydrogène et $-Si(R')_3$, où les R' semblables ou différents sont de radicaux hydrocarbonés de 1 à

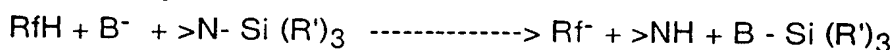
environ 20 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10, de préférence de 1 à 5. Le nombre total de carbone de $Rf-Si(R')_3$ étant avantageusement au plus égal à 50, de préférence à 30 ;

- 5 avec la condition que lorsque Z est hydrogène, il comporte en outre un dérivé azoté trivalent persilylé, avantageusement en quantité au moins stoechiométrique.

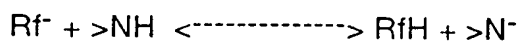
Le dérivé azoté trivalent persilylé peut notamment être un amide persilylé dont l'anion est très basique (Par exemple le formamide persilylé) mais on préfère les amines persilylées).

- 10 Pour des raisons diverses et notamment économique le cas où Z est H est préféré. Dans ce cas le réactif comporte pour addition successive ou simultanée :
un matériau de formule RfH ;
une base silicophile et ;
un dérivé azoté trivalent persilylé.

- 15 La réaction peut se symboliser comme suit :



avec en général un équilibre :



- 20 Il est souhaitable que la base obtenue ($>N^-$) par après dessilylation dudit dérivé azoté trivalent persilylé soit au moins aussi forte que le méthylate, avantageusement que l'éthylate de sodium.

Selon la présente invention, ledit réactif peut comporter en outre un solvant (ou mélange de solvants) polaire et peu ou non protique.

- 25 Le (ou les) cation(s) associé(s) à ladite base silicophile est avantageusement choisi(s) parmi les ammoniums quaternaire, les phosphoniums quaternaires et les alcalins.

- 30 Si on désire éviter l'emploi d'ammonium quaternaires, le (ou les) cation(s) associé(s) à ladite base silicophile est de préférence choisi(s) parmi les phosphoniums quaternaires et les alcalins (avantageusement de rang au moins égal à celui du sodium).

Mais selon la présente invention la technique facilite l'emploi d'ammonium quaternaire, aussi le (ou les) cation(s) associé(s) à ladite base silicophile peuvent être choisis parmi les ammoniums quaternaires.

- 35 Lorsqu'ils sont alcalins, le (ou les) cation(s) associé(s) à ladite base silicophile est choisi(s) parmi le alcalin de nombre atomique au moins égal, de préférence supérieur, à celui du sodium.

En ce qui le concerne, l'anion silicophile des bases est avantageusement choisi parmi ceux susceptibles de former une liaison avec un silyle présentant une

énergie d'au moins 110 Kcal par mole, avantageusement à environ 120, de préférence à 130. (cf R. Walsh Acc. Chem. Res.). (lorsque la base silicophile est utilisée avec un dérivé tétraédrique silylé, il est préférable de choisir comme base du fluor ou un alcoolate de pKa plus élevé que celui du composé tétraédrique).

- 5 Selon une variante avantageuse de la présente invention, l'anion des bases est choisi parmi le fluorure et ses complexes les anions alcoolates et leurs mélanges. En ce qui concerne les alcoolates on peut indiquer que, notamment en présence d'un dérivé d'azote trivalent persilylé, ils présentent un pKa au moins égal à 6, avantageusement à 8, de préférence à 9.
- 10 Ladite base silicophile est notamment choisie parmi les fluorures et les alcoolates y compris les alcoolates de formule $R_f(R_5)(R_6)C-O^-$ où R_f a déjà été défini et où R_5 et R_6 sont choisis parmi l'hydrogène et des restes hydrocarbonés et ne représentent avantageusement pas de groupe électroattracteur fort, c'est-à-dire que l'on choisira de préférence les groupes fonctionnels dont la constante de
- 15 Hammett σ_p est au plus égale à 0,2, plus préférentiellement à 0,1.

L'anion tétraédrique obtenu avec les composés de type carbonyle est ainsi en général lui-même silicophile. De ce fait, dans ce cas, la base peut être utilisée en quantité catalytique (avantageusement 1/50 à 1/2, de préférence de 1/20 à 1/3 de la QS (c'est-à-dire Quantité Stoechiométrique)). Il est à souligner que cette

20 technique pallie certains inconvénients de l'utilisation des ammoniums quaternaires et permet d'éviter l'appel aux bases électroengendrées. Elle conduit directement à des composés au moins en partie silylés.

- 25 Ainsi ce procédé consiste à faire réagir un composé de formule $>N-Si(R')_3$ avec une base (dont l'anion est) silicophile, où les R' semblables ou différents sont de radicaux hydrocarbonés de 1 à environ 20 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10, de préférence de 1 à 5. Le nombre total de carbone de $>N-Si(R')_3$ étant avantageusement au plus égal à 50, de préférence à 30. Les radicaux
- 30 silyles auxquels il est fait référence dans la présente description présentent avantageusement les mêmes caractéristiques.

Avantageusement ledit anion silicophile est choisi parmi le fluorure, ses complexes (par exemple TBAT), les anions oxygénés [avantageusement alcoolate et notamment perfluorocarinolate (perfluoro- au sens de R_f)] et leurs

35 mélanges.

Ledit dérivé azoté trivalent persilylé présente avantageusement une masse moléculaire d'au plus environ 1000. Ainsi il possède au plus environ 50 atomes de carbone et est de préférence choisi parmi l'ammoniac persilylé et les amines

primaires persilylés et leurs mélanges. Les différents groupes silyles peuvent être différents ou semblables, ce dernier cas étant toutefois plus simple et plus économique.

- 5 Selon une mise en oeuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, l'anion des bases et ledit dérivé azoté trivalent persilylé sont choisis de manière que l'anion silylé présente un point d'ébullition sous pression atmosphérique au plus égal à environ 100°C, avantageusement à 50°C. Cette propriété permet de déplacer plus facilement l'équilibre en éliminant progressivement $B-Si(R')_3$ [et même rend possible son élimination au fur et à mesure de sa formation
- 10 éventuellement sous pression réduite] permettant ainsi l'utilisation de base relativement faible.

Pour ce faire il est conseillé de faire en sorte que ledit réactif comporte une phase gazeuse dont la pression partielle en l'anion silylé est inférieure à la pression saturante dans les conditions opératoires à celle dudit anion silylé.

- 15 Ledit réactif comporte avantageusement en outre au moins un composé (qui peut être aussi le solvant) porteur d'au moins une double liaison de type $>C=Y$ où Y représente un azote avantageusement substitué ou plutôt un atome de chalcogène. Ces composés sont soit un vecteur de l'entité désignée par R_f^- soit forme avec R_f^- un intermédiaire réactionnel.
- 20 Dans ce cas le réactif ainsi obtenu par mise en contact dans un milieu polaire et peu ou non protique, d'un matériau de formule R_fH et d'une base avec un substrat porteur d'au moins une double liaison de type $>C=Y$ où Y représente un azote avantageusement substitué ou plus préférentiellement un atome de chalcogène (avantageusement soufre ou plus généralement oxygène) est assez
- 25 stable et permet soit de constituer un intermédiaire réactionnel de qualité soit un réactif perfluoroalcoylant.

Les conditions d'utilisation des réactifs ci-dessus sont sensiblement les mêmes et sont détaillées ci-dessous.

Dans la présente description, par H- R_f on entend des radicaux de formule :

- 30 $H-(CX_2)_p-GEA \quad (II)$

où les X semblables ou différents représentent, un fluor ou un radical de formule C_nF_{2n+1} avec n entier au plus égal à 5 de préférence à 2, voire un chlore ;

où p représente un entier au moins égal à 1 et au plus égal à 2 ;

- 35 où GEA représente un groupe électroattracteur dont les éventuelles fonctions sont inertes dans les conditions de la réaction, avantageusement fluor ou un reste perfluoré de formule C_nF_{2n+1} avec n entier au plus égal à 8, avantageusement à 5.

Avantageusement X ne peut être qu'une fois chlore sur un même carbone. Le cas où le carbone portant l'atome d'hydrogène, présente deux X différents de chlore est particulièrement intéressant.

- Il est également souhaitable que parmi les X et GEA au moins un
5 avantageusement 2 soient des atomes (de chlore ou de fluor).

Le nombre total de carbone de Rf est avantageusement compris entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 10.

- Dans le matériau RfH du réactif de l'invention, l'entité GEA qui exerce un effet électroattracteur sur l'atome de carbone difluoré est de préférence choisie
10 parmi les groupes fonctionnels dont la constante de Hammett σ_p est au moins égale à 0,1. Il est en outre préférable que la composante inductive de σ_p , σ_i , soit au moins égale à 0,2, avantageusement à 0,3. A cet égard, on se référera à l'ouvrage de March, "Advanced Organic Chemistry", troisième édition, John Wiley and Son, pages 242 à 250, et notamment au tableau 4 de cette section.

- 15 Plus particulièrement, l'entité électroattractrice peut être choisie parmi les atomes d'halogène, de préférence légers, notamment de chlore et de fluor. Le matériau RfH correspondant est, quand p est égal à 1, un Halogénoforme.

GEA peut également être avantageusement choisie parmi les groupements nitriles, carbonylés, sulfonés et perfluoroalcylés.

- 20 Des matériaux préférés de formule R - G - CF₂ - H

• où G représente un groupement divalent de formule -Z-G'- dans lequel

- ♦ le divalent Z représente une liaison simple, un atome de chalcogène, un
25 reste divalent -Y(R')- où R' est un radical hydrocarboné d'au plus dix atomes, avantageusement d'au plus six atomes avantageusement d'au plus deux atomes de carbone et où Y est un atome métalloïde de la colonne V (azote, phosphore,...) ;

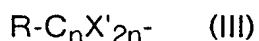
- ♦ G' représente >C=O, >S=O, -SO₂-, ou - (CF₂)_n- avec n entier supérieur
30 ou égal à 1 ;

- et où R représente un résidu organique ou minéral indifférent, de préférence un radical organique tel que aryle, alcoyle, y compris aralcoyle, éventuellement substitué. R peut également représenter un support solide minéral ou organique,
35 tel qu'une résine ;

• ou bien l'ensemble R - G représente un groupe nitrile, ester, amide (avantageusement non porteur d'hydrogène), y compris sulfamide.

Dans le cas où G représente un groupe perfluoroalcoylène - $(CF_2)_n$ -, n est avantageusement compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 5. Toujours dans ce cas, R peut également représenter un atome d'halogène, notamment le fluor.

- 5 Ainsi, selon une variante avantageuse de la présente invention, ledit matériau de formule R_fH répond à la formule II où GEA représente un groupe électroattracteur de formule III :



10

Où n est un entier au plus égal à 5,

où R est choisi parmi l'hydrogène, un radical hydrocarboné, tel que les aryles et les alcoyles de 1 à 10 atomes de carbone, et les halogènes légers (chlore ou fluor, avantageusement fluor) ;

- 15 où les X' , semblables ou différents représentent un halogène léger (chlore ou fluor, avantageusement fluor) ou un radical de formule C_mF_{2m+1} avec m entier au plus égal à 5 de préférence à 2 .

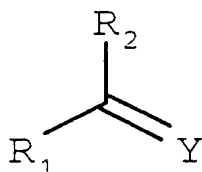
Lorsque R représente un hydrogène, la réaction est plus complexe, ledit matériau pouvant réagir par plusieurs bouts ; et les rapports entre les réactifs doivent tenir compte de cette réactivité dans la stoechiométrie. Cette polyvalence des matériaux peut être un inconvénient et de ce fait la valeur hydrogène pour R n'est pas communément souhaitable.

20

Il est souhaitable que au moins trois quarts, avantageusement au moins neuf dixièmes, de préférence la totalité, éventuellement moins un, des X et des X' soient des fluors ou des perfluoroalcoyles (stricto sensu soit de formule générale de type C_vF_{2v+1})

25

Selon la présente invention ledit substrat est avantageusement un composé de type :



30

(formule I)

où Y a déjà été défini et

où R_1 est un radical choisi parmi l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés tels que aryle (y compris alcoylaryle), alcoyle (y compris aralcoyle et cycloalcoyle)

où R_2 est un radical choisi parmi les radicaux hydrocarbonés tels que aryle (y compris alcoylaryle), alcoyle (y compris aralcoyle et cycloalcoyle), parmi les fonctions amines avantageusement persubstituées (c'est-à-dire dont l'azote ne porte plus d'hydrogène), les fonctions acyloxyles, les fonctions hydrocarbyloxyles, avec la condition que lorsque R_1 est hydrogène R_2 n'est ni phényle ni diméthyl amino.

Ces chaînes R_1 et R_2 peuvent être reliées entre elles pour former un (voire plusieurs) cycle(s). Avantageusement les substituants sont tels que la somme des carbones présents dans la molécule est au plus égale à environ 50, de préférence à 30. Il est souhaitable que l'un des, avantageusement les deux, R_1 et R_2 ne soit pas encombrant, c'est-à-dire l'atome reliant ledit radical à la dite fonction $>C=Y$ ne porte lui-même qu'au plus deux chaînes (radical secondaire), de préférence qu'au plus une chaîne (radical primaire).

R_1 et R_2 peuvent être un radical amine secondaire (dialcoylamino) et dans ce cas l'on observe une augmentation significative de l'espérance de vie de l'entité désignée par R_f^- . Mais le complexe tétraédrique est trop fugitif pour servir de réactif en temps que tel et doit être fait in situ. Ils n'existent pas, non plus que les autres complexes tétraédriques de type hémiaminal, ou du moins n'ont pu être détectés, en présence de substrat cétonique ou aldéhydique.

Les complexes tétraédriques y compris ceux correspondant au DMF peuvent également être obtenus par l'action d'une sur un radical de formule $R_f-(R_1)(R_2)-C-O-Z'$ où Z' est choisi parmi l'hydrogène (la formule correspond alors à un hémiaminal lorsque, comme cela est préféré, R_2 est un radical choisi parmi les fonctions amines) et $-Si(R')_3$, où les R' semblables ou différents sont de radicaux hydrocarbonés de 1 à environ 20 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10, de préférence de 1 à 5. Le nombre total de carbone de $R_f-Si(R')_3$ étant avantageusement au plus égal à 50, de préférence à 30. Ladite base est avantageusement silicophile surtout dans le cas où Z' est silyle.

Lorsque Z est égal à H et forme un hémiaminal, ce dernier est avantageusement obtenu par action d'une amine secondaire sur l'aldéhyde de formule R_f-CHO avec déshydratation.

Ladite déshydratation est de préférence réalisée par distillation (hétéro)azéotropique de l'eau (diluante (Par exemple toluène) ou amine elle-même [Par exemple cas de la dibutylamine]). Elle peut aussi être menée avec un déshydratant.

Egalement, bien qu'il ait été de nombreuses fois préconisé d'utiliser avec les agents de perfluoroalcoylation, des éléments de la colonne VIII de la classification périodique des éléments, pour favoriser certains substrats et favoriser certains types de réaction, cela ne s'est pas révélé particulièrement

5 faste pour la réaction visée ci-dessus. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser des réactifs ne contenant pas de métaux de la colonne VIII, notamment des métaux de la mine du platine qui est le groupe constitué du platine, de l'osmium, de l'iridium, du palladium, du rhodium et du ruthénium.

Dans la présente description, il est fait référence au supplément au bulletin de la

10 Société Chimique de France numéro 1, janvier 1966, où une classification périodique des éléments a été publiée.

Ainsi il est préférable que la teneur en métaux de la mine du platine, voire en métaux de la colonne VIII, soit inférieure à 100 ppm, avantageusement à 10 ppm, de préférence 1 ppm. Ces valeurs s'entendent par rapport à l'acide la base de

15 départ et sont exprimées en moles.

D'une manière plus générale et plus empirique, on peut indiquer qu'il est souhaitable que ces deux catégories de métaux, à savoir les éléments de transition à deux états de valence et les éléments de la colonne VIII, soient chacune présente dans le réactif à un niveau de concentration globale au plus

20 égal à 1000 ppm molaires, de préférence à 10 ppm molaires.

On notera que les différents métaux présents à un tel niveau de concentration globale sont en quantité extrêmement faible et, à cet égard, ils ne jouent aucun rôle catalytique. Leur présence n'améliore pas la cinétique de la réaction, voire lui est néfaste lorsqu'ils sont présents en trop grande quantité.

Sauf en présence d'agent silylant où il jouent le rôle de base (voir ci-dessus), l'utilisation, en plus des composants de réactifs précités, de fluorure de métal alcalin ou de fluorure de phosphonium quaternaire [voire d'ammonium quaternaire si l'on respecte les contraintes que ce type de composé engendre], habituellement présents dans les systèmes réactifs utilisant des carboxylates

25 fluorés, ne s'est pas révélée néfaste, mais elle s'est révélée en général de peu d'intérêt, notamment en raison du fait qu'elle produit des effluents salins difficiles à traiter. C'est la raison pour laquelle il est préférable de limiter leur teneur, en particulier leur teneur initiale. Ainsi il est préférable que la teneur en fluorure, que l'on qualifie de ionique, c'est-à-dire susceptible d'être ionisé dans le milieu

30 polarisant du réactif, soit au plus égale à la concentration molaire initiale en ledit matériau RfH, avantageusement à la moitié, de préférence au quart.

35

Lorsque le substrat est sensible à la dégradation par base, il convient d'en limiter la quantité et surtout l'excès ; ainsi dans le cas où les substrats sont susceptibles de se dismuter, comme c'est le cas des aldéhydes pouvant donner lieu à des réactions de Cannizaro et/ou de Tishchenko, ou des réactions de crotonisation, il convient de limiter la quantité de base à 4/3, avantageusement à 5/4, de préférence à 1,1 la Q.S. (c'est-à-dire Quantité Stoechiométrique) par rapport au substrat.

L'utilisation de substrat non-sensible à la dégradation par base, permet ainsi d'utiliser de larges excès de base et donc de réactif. Alors un excès de 20 à 300 % est possible ; mais il est préférable de le limiter pour des questions de coût, en général, à une valeur d'environ 100 %. Bien entendu les mêmes valeurs sont applicables que lorsque le substrat est sensible aux bases.

Lorsque le substrat joue aussi un rôle de solvant, on peut alors utiliser des quantités de base bien inférieure (Cf. infra).

La réaction est en général menée à une température comprise entre la température de fusion du milieu et la température d'ébullition dans les conditions de pression de la réaction.

Plus spécifiquement, la réaction est menée en phase liquide, à une température comprise entre environ -100°C et 0°C, avantageusement entre environ - 60°C et - 10°C. Lorsque R_fH est très volatil il est préférable pour s'assurer qu'il n'y ait pas d'évaporation ; pour ce faire il convient soit d'éviter que l'écart entre la température de réaction et le point d'ébullition soit trop important, plus précisément, il est souhaitable de travailler à une température qui ne soit pas supérieure au point d'ébullition (sous pression atmosphérique) de plus 100°C (deux chiffres significatifs), avantageusement de plus 80°C ; soit de travailler en enceinte fermée, soit d'opérer sous pression partielle élevée dudit R_fH . Soit de travailler en technique Grignard. Il est possible et même avantageux de combiner au moins deux des mesures ci-dessus.

Enfin quand la formation de carbène est favorisée par la température cette formation de carbène est corrélée à un dégagement d'acide halohydrique ce qui favorise les réactions parasites. Aussi est-il préférable d'éviter de travailler à des températures au plus égales à l'ambiante (20°C), de préférence à une température d'au plus -20°C, lorsqu'il y a un tel risque (essentiellement lorsque le nombre de carbone de R_fH est égal à 1 ou lorsque GEA et/ou X est un chlore).

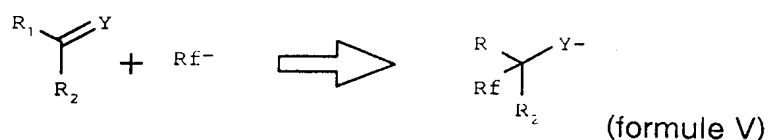
Lorsque le substrat est sensible à la dégradation basique il est également préférable d'opérer à une température au plus égale à l'ambiante. S'il y a risque double de formation de carbène et sensibilité au base du substrat il est alors préférable de ne pas dépasser environ -20° C .

Selon une mise en oeuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, la réaction est menée de manière à introduire en premier dans le milieu soit le matériau RfH, soit la base, et enfin le substrat. En d'autre terme de constituer un réactif à partir du matériau RfH, de la base et le cas échéant du solvant et/ou du diluant, puis de faire agir ce réactif sur le substrat. Cette variante sera désignée ci-après sous l'expression de variante Grignard.

La réaction est menée de manière à introduire le dernier composant du réactif progressivement et avantageusement sur une période de temps comprise entre 5 et 300 minutes.

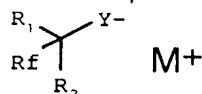
La réaction est menée de manière à introduire ladite base progressivement et avantageusement sur une période de temps comprise entre 5 et 300 minutes.

Ainsi, au cours de l'étude qui a mené à la présente invention, Il a été montré que le réactif conduisait à une nouvelle espèce



Cette espèce, $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ C-Y^- \\ \diagdown \\ Rf \\ | \\ R_2 \end{array} M^+$ n'a été décrite nulle part à la connaissance de la Demanderesse. Aussi une caractéristique majeure du réactif selon la présente invention est la présence de ladite espèce (ou de plusieurs) dans le réactif ; avantageusement à des concentrations qui seront exposées ci-après pour les dérivés d'amides.

Aussi la présente invention vise les composés de formule :



Dans cette formule M^+ représente un cation avantageusement monovalent et correspondant aux bases spécifiées dans la présente description ; avantageusement les alcalins et les phosphoniums. Les préférences pour les Rf, pour R_1 et R_2 sont exposées ci-après pour les dérivés de amides, R_1 correspondant à R_{13}

Ce composé intermédiaire tétraédrique peut servir de réactif de perfluoroalcoylation(s), comme décrit ci-dessus, mais aussi peut constituer un intermédiaire réactionnel conduisant à d'autres composés intéressants que ceux issus de l'hydrolyse. La forme tétraédrique peut notamment être bloquée par les agents (essentiellement électrophiles) connus pour s'additionner aux alcoolates,

En particulier pour donner des dérivés O-silylés, O-acylés, (bi)sulfite. Ces dérivés bloqués constituent des réactifs et des intermédiaires de synthèse particulièrement intéressants.

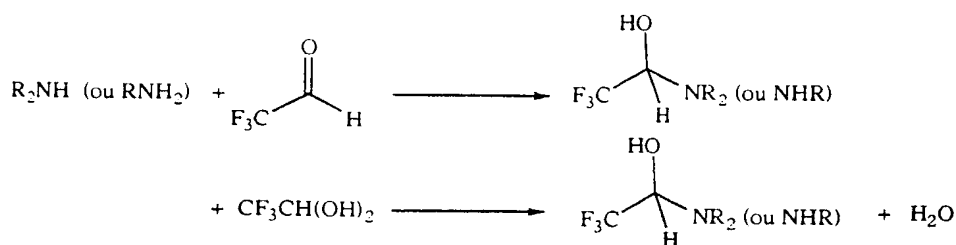
Lorsqu'il est utilisé comme réactif de perfluoroalcoylation, il est préférable que les substituants R_1 , R_2 et celui éventuel de Y soient de faible taille, c'est-à-dire que lorsqu'ils sont alcoyles leur nombre de carbones soit avantageusement au plus égal à 6, avantageusement à 3, de préférence méthyles ; lorsqu'ils sont aryles, avantageusement phényles (substitués ou non), il est préférable que leur nombre de carbones soit avantageusement au plus égal à 10, avantageusement à 8. Il est préférable que globalement les R_1 , R_2 et Y présente un nombre de carbones au plus égal à 15, avantageusement à 12, de préférence à 8.

Lorsqu'il n'est pas utilisé comme réactif de perfluoroalcoylation, mais comme intermédiaire de synthèse, les R_1 , R_2 et Y peuvent être de taille plus élevée (sous réserve qu'il soit au moins partiellement, de préférence totalement soluble dans le milieu), le nombre global de carbone peut alors atteindre environ 50. Cependant il est préférable que l'on ne dépasse pas environ 30 atomes de carbone.

Lorsqu'ils sont employés, les amides utilisés jouent un rôle dans la formation du réactif. En effet on a pu mettre en évidence que le réactif formé dans les amides (surtout lorsqu'ils répondent au précurseur de la formule du composé tétraédrique ci-après) était un réactif dont l'espèce réactive était le composé d'addition du CF_3^- sur le carbone de la fonction carbonyle, l'oxygène de cette dernière fonction devenant anionique.

C'est ce composé qui joue le rôle de vecteur de CF_3^- ou plus exactement de Rf^- . selon la présente invention, les composés de formule V peuvent être également obtenus par les voies suivantes :

addition d'une amine sur l'hydrate de fluoral ou le fluoral (dans les deux équations de réactions suivantes, CF_3 est le paradigme de Rf):

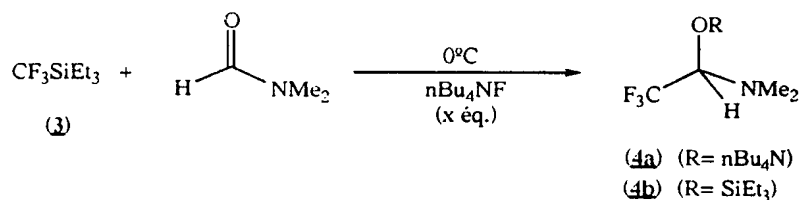


suivi d'une anionisation au moyen d'une base, par exemple du type de celle visée dans la présente demande. Mais ces bases peuvent être des bases relativement faibles.

Les conditions opératoires sont avantageusement les mêmes que celles de la technique qui vient d'être détaillée plus haut mais la présence d'amide, quoique souhaitable, n'est pas indispensable.

Les amines peuvent être de type R_2NH ou RNH_2 (R = alcoyle ou aryle simple et correspondant à R_{11} et/ou R_{12} de la formule IV), cette méthode n'a jamais été décrite.

Selon une autre voie possible on peut utiliser les dérivés de type $Rf-Si(R)_3$ en présence d'une base dont l'anion peut être silicophile. L'anion tétraédrique obtenu est lui-même silicophile la base peut être en quantité catalytique (avantageusement 1/50 à 1/2, de préférence de 1/20 à 1/3 de la QS (c'est-à-dire Quantité stoechiométrique)). La réaction peut s'écrire en prenant comme modèle CF_3SiEt_3 et le formamide et comme silicophile un fluorure (d'ammonium quaternaire). Il est à noter que cette technique pallie certains inconvénients de l'utilisation de ammonium quaternaires.



Ainsi ce procédé consiste à faire réagir un composé de formule $Rf-Si(R')_3$ avec une base dont l'anion est silicophile, où les R' semblables ou différents sont de radicaux hydrocarbonés de 1 à environ 20 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10, de préférence de 1 à 5. Le nombre total de carbone de $Rf-Si(R')_3$ étant avantageusement au plus égal à 50, de préférence à 30.

Par silicophile on entend les bases qui sont susceptibles de former une liaison avec un silyle présentant une énergie d'au moins 110 Kcal par mole, avantageusement à environ 120, de préférence à 130. (cf R. Walsh Acc. Chem. Res.).

Selon une mise en oeuvre avantageuse de la présente invention, le composé de formule V et notamment de formule IV peut être obtenu par réaction d'une base (avantageusement silicophile dans le cas où R_{20} est silyle) sur un composé de formule $R_1 R_2 Rf C-Y-R_{20}$

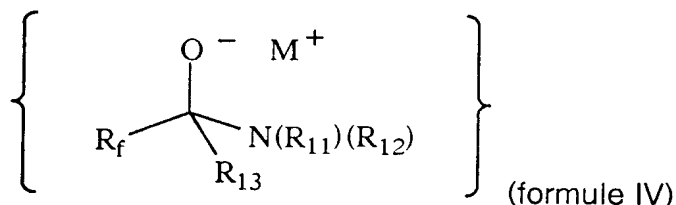
où R_{20} est un radical avantageusement d'au plus environ 10 carbones, choisi parmi les silyles, les acyles ;

où Y représente un azote, avantageusement substitué, ou un atome de chalcogène ;

où R_1 est un radical choisi parmi l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés tels que aryle, alcoyle ;

où R_2 est un radical choisi parmi les radicaux hydrocarbonés tel que aryle, alcoyle, parmi les fonctions amines avantageusement persubstituées, les
5 fonctions acyloxyes, les fonctions hydrocarbyloxyes.

Aussi une caractéristique importante de ce nouveau réactif est la présence de cette espèce dans le réactif. Aussi la présente invention vise en particulier les composés de formule (IV) $R_f-C[O^-(M^+)](R_{13})[N(R_{11})(R_{12})]$ et les réactifs en
10 contenant au moins un.



Bien sûr, la formule ci-dessus vise aussi l'autre énantiomère.

15 Cet intermédiaire est identifiable par RMN du fluor (dans le cas du diméthylformamide, δ de 1 ppm environ [doublet difficile à résoudre] par rapport à HCF_3).

Dans cette formule M^+ représente un cation avantageusement monovalent et correspondant aux bases spécifiées dans la présente description ;
20 avantageusement les alcalins et les phosphoniums.

R_f a déjà été défini ci dessus, R_{11} , R_{12} et R_{13} représentent des chaînes hydrocarbonées aryle, y compris alcoylaryle, alcoyle, y compris aralcoyle et cycloalcoyle, ces chaînes peuvent être reliées entre elles pour former un (voire plusieurs) cycle(s). En ce qui concerne R_{13} présente une valeur de constante de
25 Hammett inférieure en valeur absolue à 0,2, de préférence à 0,1.

Toutefois R_{13} peut aussi prendre la valeur hydrogène et c'est là sa valeur préférée. Une autre valeur satisfaisante de R_{13} est la valeur aryle avantageusement dont la constante de Hammett est inférieure en valeur absolue
30 à 0,2, de préférence à 0,1.

Cet intermédiaire présente une bonne stabilité, notamment aux basses températures (Par exemple -10, avantageusement -20, de préférence -30°C).

Ainsi selon la présente invention, vise un réactif du type précédent qui comporte au moins un composé de formule IV à une concentration au moins égale à une

millimole par litre, avantageusement à 5 millimoles par litre, de préférence 10 millimoles par litre.

Cet intermédiaire peut servir de réactif de perfluoroalcoylation(s), comme décrit ci-dessous, mais aussi peut constituer un intermédiaire réactionnel conduisant
5 des composés intéressants. En particulier aldéhyde, dérivé O-silylé, dérivé (bi)sulfitique, O-acylé.

Lorsqu'il est utilisé comme réactif de perfluoroalcoylation, il est préférable que les R_{11} , R_{12} et R_{13} soient de faible taille, c'est-à-dire que lorsqu'ils sont alcoyles leur nombre de carbones soit avantageusement au plus égal à 6,
10 avantageusement à 3, de préférence méthyles; lorsqu'ils sont aryles, avantageusement phényles (substitués ou non), il est préférable que leur nombre de carbones soit avantageusement au plus égal à 10, avantageusement à 8. Il est préférable que globalement les R_{11} , R_{12} et R_{13} présente un nombre de carbones au plus égal à 15, avantageusement à 12, de préférence à 8.

Lorsqu'il n'est pas utilisé comme réactif de perfluoroalcoylation, mais comme
15 intermédiaire de synthèse, les R_{11} , R_{12} et R_{13} peuvent être de taille plus élevée (sous réserve qu'il soit soluble dans le milieu), le nombre global de carbone peut alors atteindre environ 50. Cependant il est préférable que l'on ne dépasse pas environ 30 atomes de carbone.

Il est donc très recommandable d'utiliser, seul(s) ou en mélange (éventuellement
20 avec d'autres amides), les amides de formule $R_{13}-CO-N(R_{11})(R_{12})$, le rapport préconisé entre ces amides et la base utilisée étant alors d'être au moins égal à 1, avantageusement à 2, de préférence à 5. Il n'y a pas de limite supérieure, sinon qu'il(s) constitue(nt) la totalité du solvant polaire. Quand ces amides sont
25 utilisés comme solvants le plus souvent dans les tests effectués (sans que cela soit nécessairement un optimum) la teneur en ces amides par rapport à la somme des solvants polaires est comprise entre environ 40 et 80 %.

Si l'on s'intéresse aux solvants, comme solvant aprotique polaire, il est ainsi préférable d'utiliser ceux qui aient un moment dipolaire significatif. Ainsi, sa
30 constante diélectrique relative ϵ est avantageusement au moins égale à environ 5. De préférence l' ϵ est inférieur ou égal à 50 (les zéros de position ne sont pas considérés comme des chiffres significatifs dans la présente description à moins qu'il en soit précisé autrement) et supérieur ou égal à 5.

On préfère en outre que les solvants de l'invention soient susceptibles de
35 bien solvater les cations (ce qui est souvent relié à la basicité du solvant), ce qui peut être codifié par l'indice donneur D de ces solvants. Il est ainsi préférable que l'indice donneur D de ces solvants soit compris entre 10 et 30.

Pour ce qui des exigences concernant la basicité du solvant organique à mettre en oeuvre, on rappellera que "l'indice donneur", le "nombre donneur" ou "donor number", est parfois désigné de manière abrégée "DN", donne une indication sur le caractère nucléophile du solvant et révèle son aptitude à donner son doublet.

Dans l'ouvrage de Christian REINHARDT, [Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry - VCH p.19 (1988)], on trouve la définition du "donor number" qui est défini comme le négatif ($-\Delta H$) de l'enthalpie (Kcal/mol) de l'interaction entre le solvant et le pentachlorure d'antimoine, dans une solution diluée de dichloroéthane.

Selon la présente invention, il est préférable que le réactif ne présente pas d'hydrogène acide sur le ou les solvants polaires qu'il utilise. En particulier lorsque le caractère polaire du ou des solvants est obtenu par la présence de groupes électroattracteurs, il est souhaitable qu'il n'y ait pas d'hydrogène en alpha de la fonction électroattractrice.

De manière plus générale, il est préférable que le pKa correspondant à la première acidité du solvant soit au moins égal à environ 20 ("environ" soulignant que seul le premier chiffre est significatif), avantageusement au moins égal à 25, de préférence compris entre 25 et 35.

Il est préférable que les composants du milieu réactionnel, notamment ladite base et en particulier ledit matériau R_fH , soit au moins partiellement, de préférence complètement, soluble dans le milieu constituant le réactif.

Les solvants donnant de bons résultats peuvent être notamment des solvants de type amide. Parmi les amides, on comprend aussi les amides à caractère particulier comme les urées tétrasubstituées et les lactames monosubstitués. Les amides sont, de préférence, substitués (disubstitués pour les amides ordinaires). On peut citer par exemple les dérivés de pyrrolidone, tels que la N-méthylpyrrolidone, ou encore le N,N-diméthylformamide, ou le N,N-diméthyllacétamide.

Une autre catégorie particulièrement intéressante de solvants est constituée par les éthers, qu'il soient symétriques ou non symétriques, qu'ils soient ouverts ou non. Dans la catégorie des éthers doivent être incorporés les différents dérivés des éthers de glycol tels que les différents glymes, le diglyme par exemple.

Ainsi les solvants les plus adéquats, en raison de leurs prix et de leurs propriétés, sont avantageusement choisis parmi les éthers, notamment cycliques, tel le THF ou polyfonctionnels tels les glymes, ceux des amides qui, tels le DMF ou les DAAU (N,N'-DiAlcoylAlcoylèneUrée) tels que la DMEU

(N,N'DiMéthylEthylène-Urée) ou la DMPU (N,N'DiMéthylPropylèneUrée) n'ont pas d'hydrogène acide. Les hétérocycles à caractère basique tels la pyridine, peuvent être utilisés sans qu'ils constituent une classe de solvants préférés.

- 5 Parmi les diluants, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, tels les alcanes ou les dérivés aryliques. Mention doit être faite des arylméthanes qui peuvent à la fois servir de diluant, (car inerte dans les conditions de la réaction) et de sources de base lorsque cette dernière est faite préalablement in situ.
- 10 L'utilisation de ce réactif comme agent perhalogénoalcoylant, se fait simplement en ajoutant ledit réactif au substrat cible considéré ou vice-versa, les dérivés d'amide constituent à ce jour les meilleurs réactifs (formule IV).
- Les substrats cibles sont avantageusement choisis parmi ceux porteurs d'au moins une fonction électrophile par addition. En d'autres termes que la réaction
- 15 se fasse, en tout cas à titre transitoire, par addition sur une fonction présentant une double liaison (naturellement y compris celle de type donneur accepteur) ou un doublet appartenant à un métalloïde de période de rang au moins égale à 3.
- Ainsi, selon une mise en oeuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, une telle fonction électrophile par addition, est choisie parmi les
- 20 fonctions carbonyle, thiocarbonyle ($>C=S$), éventuellement conjuguées avec une ou plusieurs liaisons de type éthylénique, les chalcogénures (dont le chalcogène est de rang atomique au moins égal à celui du soufre) portant un bon groupe partant (voir ci-dessus) et notamment les dichalcogénures (dont les chalcogènes sont des rangs atomique au moins égal à celui du soufre). Il est alors à noter que
- 25 la réaction est défavorisée dans le cas où le chalcogène est porteur d'un radical encombré (radical secondaire et surtout tertiaire) et/ou dont le carbocation est stabilisé (radical de type benzylique ou tertioalcoyle).
- Ainsi, le réactif réagit également avantageusement sur un composé choisi parmi les composés carbonylés de type cétone, aldéhyde, ester activé ou (voire
- 30 halogénure d'acide), en réalisant une addition sur la fonction carbonyle. Le produit de la réaction est un alcool(ate) dont l'atome de carbone porteur de la fonction hydroxyle est substitué par un groupement difluorométhyle substitué. Ces alcoolates transitoires, après hydrolyse (en général acide), donnent le composé de substitution ou d'addition. Le cas des amides est développé dans le
- 35 passage relatif à l'intermédiaire tétraédrique.
- Lorsque la fonction électrophile du substrat risque de donner des réactions de type transestérification avec la base, il est alors souhaitable que la basicité du

groupe partant soit similaire ou supérieure à celle de la base mise initialement comme réactif.

La réaction est avantageusement menée à une température similaire et dans des conditions similaires à celles de la formation du réactif.

- 5 La présente invention vise aussi les composés de formule :



où R_{20} est un radical avantageusement d'au plus environ 10 carbones, choisi parmi les alcoyles, les silyles, les acyles, celui correspondant au combinaison bisulfite ;

- 10 où Y représente un azote, avantageusement substitué, ou un atome de chalcogène ;

où R_1 est un radical choisi parmi l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés tel que aryle, alcoyle ;

- 15 où R_2 est un radical choisi parmi l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés tel que aryle, alcoyle, parmi les fonctions amines avantageusement persubstituées, les fonctions acyloxyles, les fonctions hydrocarbyloxyles, avec la condition que lorsque R_1 est hydrogène, que R_2 est phényle ou diméthylamino et que R_f ne comporte qu'un carbone, R_2 ne peut être silyle de moins de 10 carbones.

- 20 Ou plus restrictivement, avec la condition que lorsque R_1 est hydrogène, R_2 n'est ni phényle ni diméthyl amino ou avec la condition lorsque R_f ne comporte qu'un carbone R_2 ne peut être silyle de moins de 10 carbones.

Les composés ci-dessus (y compris ceux auxquels il a été avantageusement renoncé) sont aussi utiles (lorsque $R_{20}O^-$ est un bon groupe partant) pour former un sel de Vilsmeier ($CF_3CH=N^+Me_2$ en général avec comme contre anion le dit groupe partant $R_{20}O^-$)

- 25 Dans la présente description, est considéré comme bon groupe partant les composé de type pseudohalogène, c'est-à-dire un radical (en général ce radical possède un chalcogène léger (soufre ou de préférence oxygène) par lequel il est relié au reste de la molécule) qui en partant constitue un anion dont l'acide associé présente une acidité (mesurée par la constante de Hammett) au moins égale à celle de l'acide acétique. Parmi les pseudohalogènes typiques on peut citer les radicaux acyloxyles correspondant aux acides perhalogénés en alpha de la fonction acyloxy, tels le trifluoroacétyloxy ($CF_3 - CO-O-$), et surtout
- 30 les radicaux sulfonyloxyles, surtout ceux dont le carbone porteur du soufre est perfluoré dont le paradigme est le trifluorométhylsulfonyloxy ($CF_3 - SO_2-O-$).
- 35

Pour la présente invention, on préfère ceux des pseudohalogènes qui en partant présentent une acidité au moins égale à celle des acides sulfoniques, tel

le tosylique (paradigme des acides arylsulfoniques) ou le métylique (paradigme des acides alcoylsulfoniques).

Mode opératoire à caractère général utilisé notamment pour les exemples

ABREVIATIONS

- 5 cata. : Catalytique
 CDCl₃ : Chloroforme deutérié
 CFCI₃ : Trichlorofluorométhane
 ClSiMe₃ : Chlorure de triméthylsilane
 CsF : Fluorure de césium
 10 DMEU : N,N'-diméthyléthylèneurée
 DMF : Diméthylformamide
 DMPU : N,N'-diméthylpropylèneurée
 eq : Equivalent
 HCF₃ : Fluoroforme
 15 HCl : Acide chlorhydrique
 HMDZ : Hexaméthylidisilazane
 LiN(SiMe₃)₂ : Bis-(triméthylsilyl)amidure de lithium
 M : Molarité
 Me₄NF : Fluorure de tétraméthylammonium
 20 mmol : Millimole
 N(SiMe₃)₃ : Tris-(triméthylsilyl)amine
 Qtité : Quantité
 Rdt : Rendement
 TBAF.3H₂O : Fluorure de tétrabutylammonium trihydraté
 25 TBAT : Difluorotriphénylsilicate de tétrabutylammonium
 tBuOK : tertiobutylate de potassium
 THF : Tétrahydrofurane

Au cours de cette étude, différents modes d'addition des réactifs ont été utilisés. Dans un souci de simplification, ces différentes méthodes ont été identifiées comme suit:

Procédure A

Dans le cas des bases usuelles (Par exemple amidures de type LiN(SiMe₃)₂ ou de tBuOK,) la base (en général 1M dans THF) est additionnée sur un mélange fluorure / électrophile / Solvant.

35 Dans le cas du système N(SiMe₃)₃ / M⁺ F⁻, l'amine silylée, en solution dans le THF, est coulée sur le mélange fluorure / électrophile / Solvant.

Procédure C

Cette méthode d'addition a surtout été utilisée pour l'action du système de type $N(\text{SiMe}_3)_3 / \text{F}^-$ sur des substrats baso-sensibles (cf. cidessus) tels que les dérivés benzyliques ou les cétones énolisables. La solution amine silylée / électrophile / solvant (En général, THF) est alors additionnée sur le mélange fluorure / fluoroforme / Solvant.

Généralités

Tous les réactions décrites ont été effectuées sous azote.

Tous les solvants et réactifs sont utilisés anhydres:

- ⇒ le diméthylformamide est distillé sur CaH_2 puis conservé sur tamis moléculaire 4Å et sous azote.
- ⇒ le tétrahydrofurane est distillé sur Na / benzophénone puis conservé sur tamis moléculaire 4Å et sous azote.

Les différents composants des systèmes basiques utilisés sont commerciaux:

- ⇒ $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1M dans THF), 100ml, ALDRICH.
- ⇒ tBuOK (1M dans THF), 50ml, ALDRICH.
- ⇒ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ 98%, 25g, ALDRICH.
- ⇒ Me_4NF anhydre, 10g, ACROS.
- ⇒ TBAT 97%, 25g, ALDRICH.

Définition du système perfluoroalcoylant pour les dérivés chalcogénés

Dans le cas de tous les substrats soufrés ou sélénisés, 2 types de conditions ont été appliquées :

Pour 1 mmol de substrat

⇒ Rf en excès (de 1,4 mmol à 8,6 mmol soit / HCF_3 de 200 mg à 600 mg) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1M dans THF) (1,1 ml soit 1,1 mmol de base) / HMDZ (40 µl soit 0,2 mmol) / DMF (2ml). *Procédure A*

⇒ (de 1,4 mmol à 8,6 mmol soit HCF_3 de 200 mg à 600 mg) amine persilylée (1,5 mmol soit $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ 350 mg) dans 1 ml de THF/ base silicophile (1,5 mmol Me_4NF soit 140 mg) / DMF (2 ml) ou THF (2 ml) ; *Procédure A*.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE N° 1 : Trifluorométhylation des substrats dichalcogénés

Procédure A

Le substrat modèle choisi pour les différents modes opératoires est le disulfure de di-*n*-octyle.

Plage de températures : -20°C à 30°C.

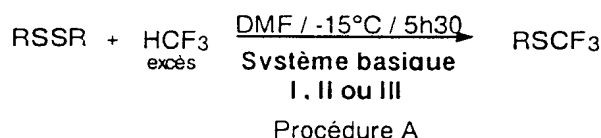
Concentration du substrat : 1 mmol dans 3 ml.

réaction type: $(C_8H_{17}S)_2 / N(SiMe_3)_3 / Me_4NF$

- 5 Dans un ballon monocol de 5ml maintenu sous azote, on charge le disulfure de di-*n*-octyle (291 mg, 1 mmol), le fluorure de tétraméthylammonium anhydre (140 mg, 1,5 mmol) puis 2ml de DMF anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C puis le fluoroforme (200 mg, 2,9 mmol) est additionné bulle à bulle. Une solution de tris-(triméthylsilyl)amine (352 mg, 1,5 mmol) dans 1 ml de THF est ensuite injectée à 0°C. Le mélange réactionnel est agité pendant 5h30 à 10 0°C. Après remontée à température ambiante, on en effectue un dosage par R.M.N. ^{19}F : le sulfure de trifluorométhyle et de *n*-octyle est obtenu avec un rendement brut de 76%.

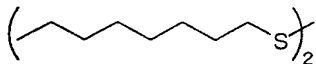
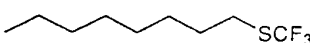
- Traitement* : le mélange réactionnel brut est additionné d'eau (2 ml) et d'acide chlorhydrique 1N (0,5 ml). La phase aqueuse est extraite 3 fois à l'éther 15 éthylique. Les phases organiques sont rassemblées, lavées une fois avec une solution aqueuse saturée de NaCl et 2 fois à l'eau, puis séchées sur Na_2SO_4 . Après filtration, le solvant est évaporé sous pression réduite, à froid, pour fournir une huile brute (306 mg). Sa purification sur colonne de silice (éluant : éther de 20 pétrole pur) permet d'isoler du disulfure de di-*n*-octyle (37mg), *n*- $C_8H_{17}SH$ (88 mg) et le sulfure de trifluorométhyle et de *n*-octyle (140 mg, 0,65 mmol, 65%).

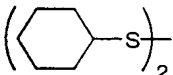
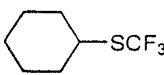
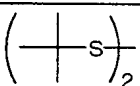
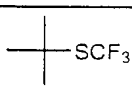
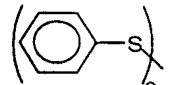
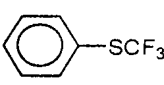
les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :



Systèmes basiques :

- 25 I : $LiN(SiMe_3)_2$ (1,1eq.) / HMDZ (0,2eq.)
 II : $N(SiMe_3)_3$ (1,5eq.) / Me_4NF (1,5eq.)
 III : tBuOK (1,1eq.)

substrat	produit désiré obtenu	Système basique	Rdt (%) ^a
		I	51
		II	73 (65)
		II ^b	66
		III	54 (34)

		I II III	2 ^c 54 45
		II	23
		I II III	4 ^e 6 82
Ph-Se-Se-Ph	Ph-Se-CF ₃	N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / Me ₄ NF (1,5eq.)	61 (47)
Ph-Se-Se-Ph	Ph-Se-CF ₃	tBuOK (1,1eq.)	77

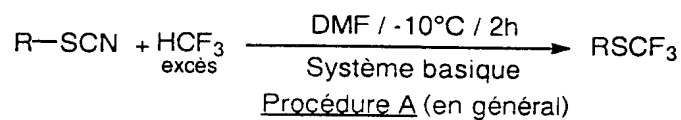
a) Rendement dosé par R.M.N. ¹⁹F (Rendement isolé). b) Utilisation du THF comme solvant. c) Produit secondaire: C₆H₁₁SCF₂H: Rdt (¹⁹F)=1%. d) Addition selon la procédure C. e) Produit secondaire: PhSCF₂H: Rdt (¹⁹F)=23%.

5 EXEMPLE N° 2 : Trifluorométhylation des thiocyanates

La trifluorométhylation des thiocyanates et sélénocyanate est effectuée dans le diméthylformamide, pendant deux heures à basse température, en présence d'un excès de fluorure.

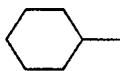
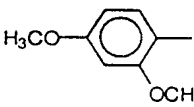
10

Conditions générales

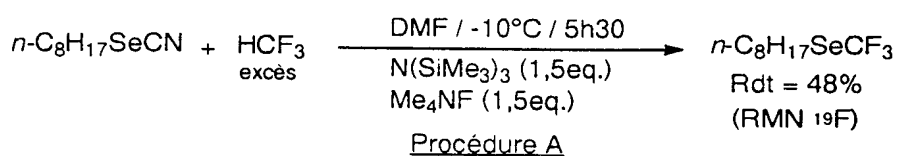


15 Les deux systèmes basiques utilisés lors de ces essais, ont été le couple N(SiMe₃)₃ / Me₄NF, d'une part, et tBuOK, utilisé à titre de comparaison, d'autre part.

substrat	Système basique	Rdt (%) ^a
----------	-----------------	----------------------

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ (1,5eq.) / Me_4NF (1,5eq.)	40
	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ (1,5eq.) / Me_4NF (1,5eq.) ^b	11
	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ (1,5eq.) / Me_4NF (0,2eq.)	5
	tBuOK (1,1eq.)	38
	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ (1,5eq.) / Me_4NF (1,5eq.)	25
	tBuOK (1,1eq.)	46
	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ (1,5eq.) / Me_4NF (1,5eq.)	23 (28) ^b
	tBuOK (1,1eq.)	24

EXEMPLE N° 3 : Trifluorométhylation des sélénocyanates



5

TRIFLUOROMETHYLATION DE DERIVES CARBONYLES PAR HCF_3

Définition du système trifluorométhylant

10

Dans le cas des dérivés carbonylés, le choix des conditions trifluorométhylantes dépend de la baso-sensibilité du substrat.

Substrats non baso-sensibles

15

Pour 1 mmol de substrat

⇒ HCF_3 (de 200 mg à 600 mg soit de 1,4 mmol à 8,6 mmol) / $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1M dans THF) (1,1 ml soit 1,1 mmol de base) / HMDZ (40 µl soit 0,2 mmol) / DMF (2ml). Procédure A.

20

⇒ HCF_3 (de 200 mg à 600 mg soit de 1,4 mmol. à 8,6 mmol) / $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ (350 mg soit 1,5 mmol) dans 1 ml de THF/ F^- (de 0,2 à 1,5 mmol.). *Procédure A.*

Nature de F^- :

- 5 ⇒ Me_4NF (de 19 mg à 140 mg) /DMF (2 ml).ou DMEU (2ml) ou DMPU (2 ml)
 ⇒ Me_4NF (idem) / DMF cata. (25 μl soit 0,3 mmol) / THF (2ml).
 ⇒ CsF (de 25 mg à 230 mg) / DMF (2 ml).
 ⇒ TBAT (de 111 mg à 835 mg) / DMF (2 ml).
 ⇒ TBAT (idem) / DMF cata. (25 μl soit 0,3 mmol) / THF (2 ml).
10 ⇒ TBAT (idem) / THF (2 ml).

Cétones énolisables

15 Dans ce cas, un seul système trifluorométhylant permet d'obtenir des alcools trifluorométhylés:

Pour 1 mmol de substrat

20 HCF_3 (de 200 mg à 600 mg soit de 1,4 mmol à 8,6 mmol) / $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ (350 mg soit 1,5 mmol) dans 1 ml de THF/ Me_4NF (140 mg soit 1,5 mmol) / DMF (2 ml). *Procédure C*

EXEMPLE N° 4 : Cétones non énolisables

Exemple utilisant Me_4NF comme fluorure

25 Dans un ballon monocol de 5ml maintenu sous azote, on charge la benzophénone (183 mg, 1 mmol), le fluorure de tétraméthylammonium anhydre (22 mg, 0,24 mmol), 2ml de THF puis le diméthylformamide (25 μl , 0,3 mmol). Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C puis le fluoroforme (400 mg, 5,7 mmol) est additionné bulle à bulle. Une solution de tris-(triméthylsilyl)amine (348 mg, 1,5 mmol) dans 1 ml de THF est ensuite injectée à -10°C . Le mélange réactionnel est
30 agité pendant 1h00 à -10°C . Après remontée à température ambiante, on en effectue un dosage par R.M.N. ^{19}F : le trifluorométhylcarbinol silylé et l'alcoolate trifluorométhylé sont obtenus avec des rendements bruts de 38% et 52%, respectivement.

35 *Traitement* : le mélange réactionnel brut est additionné d'eau (2 ml) et d'acide chlorhydrique 1N (0,5 ml). La phase aqueuse est extraite 3 fois à l'éther éthylique. Les phases organiques sont rassemblées, lavées une fois avec une solution aqueuse saturée de NaCl et 2 fois à l'eau, puis séchées sur Na_2SO_4 . Après filtration, le solvant est évaporé sous pression réduite, à froid, pour fournir

une huile brute (311 mg). La purification sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole / acétone = 7 / 1) permet d'isoler la benzophénone (32 mg), le 1,1-diphényl-1-(triméthylsilyloxy)-2,2,2-trifluoroéthanol (194 mg, 0,6 mmol, 60%) et le 1,1-diphényl-2,2,2-trifluoroéthanol (18 mg, 0,07 mmol, 7%).

5

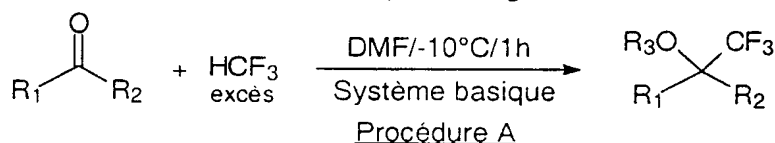
: *PhCOPh* / *LiN(SiMe₃)₂* / *HMDZ*


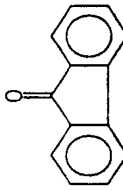
Dans un ballon monocol de 5ml maintenu sous azote, on charge la benzophénone (181 mg, 1 mmol) puis 2ml de DMF anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -15°C puis le fluoroforme (300 mg, 4,3 mmol) est additionné bulle à bulle. L'hexaméthylidisilazane (50 µl, 0,24 mmol), puis *LiN(SiMe₃)₂* (1,1 ml, 1,1 mmol) sont ensuite successivement injectés à -15°C. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h00 à -15°C. Après remontée à température ambiante, on en effectue un dosage par R.M.N. ¹⁹F: le trifluorométhylcarbinol silylé et l'alcoolate trifluorométhylé sont formés avec des rendements bruts de 2% et 19%, respectivement.

Traitement est identique à celui ci-dessus.

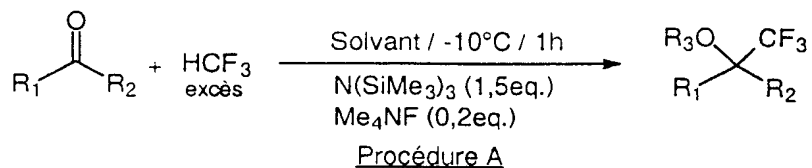
20

Conditions générales (sauf exceptions signalées dans le tableau)

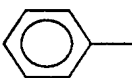
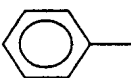
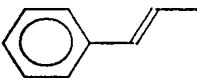
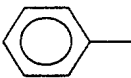
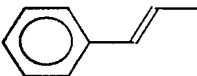
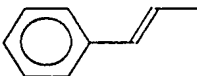
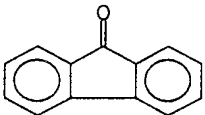


R ₁	R ₂	Système basique	R ₃	Rendement ^a	observations
Ph	Ph	LiN(SiMe ₃) ₂ (1,1eq.) / HMDZ (0,2eq.)	H/SiMe ₃	19/2	THF solvant = THF + 0,3 eq. de DMF dans le THF
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / Me ₄ NF (1,5eq.)	H	72 (50)	
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / Me ₄ NF (0,2eq.)	H/SiMe ₃	57/28(47/33)	
		N(SiMe ₃) ₃ (0,2eq.) / Me ₄ NF (0,2eq.)	H	6	
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / CsF (0,2eq.)	H/SiMe ₃	37/66(18/68)	
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / TBAT (0,2eq.)	H/SiMe ₃	69/40(69/30)	
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / TBAT (0,2eq.)	H	71	
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / TBAT (0,2eq.)	H/SiMe ₃	91/3(36/55)	
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / TBAF.3H ₂ O(0,2eq.)	H	5	
		tBuOK (1,1eq.)	H	100 (76)	
	Ph	tBuOK (1,1eq.)	H	67	
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / Me ₄ NF (1,5eq.) / Me ₄ NF (0,2eq.)	H	30 (40)	
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / Me ₄ NF (0,2eq.)	H/SiMe ₃	68 (42/26)	
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / Me ₄ NF (0,2eq.)	H/SiMe ₃	40/22 (45)	
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / CsF (0,2eq.)	H/SiMe ₃	43/44(0/64)	
	4-F-C ₆ H ₄ -	N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / CsF (0,2eq.)	SiMe ₃	72 (57)	TT = 62 %

a) Rendement dosé par R.M.N. 19F (et Rendement isolé). (%)

EXEMPLE N° 5 : Cétones non énolisables. Effet de solvant

5

R ₁	R ₂	Solvant	R ₃	Rendement (%) ^a
		DMF	H/SiMe ₃	80/10
		THF + DMF (0,3eq.)	H/SiMe ₃	52/38 (7/60)
		DMEU	H/SiMe ₃	41/34
		DMPU	H/SiMe ₃	51/16
		DMF	H/SiMe ₃	68/0 (42/26)
		THF + DMF (0,3eq.)	H/SiMe ₃	17/2
		DMF	H/SiMe ₃ ⁻	40/22 (45) ^b
		THF + DMF (0,3eq.)	SiMe ₃	83 (75) ^d

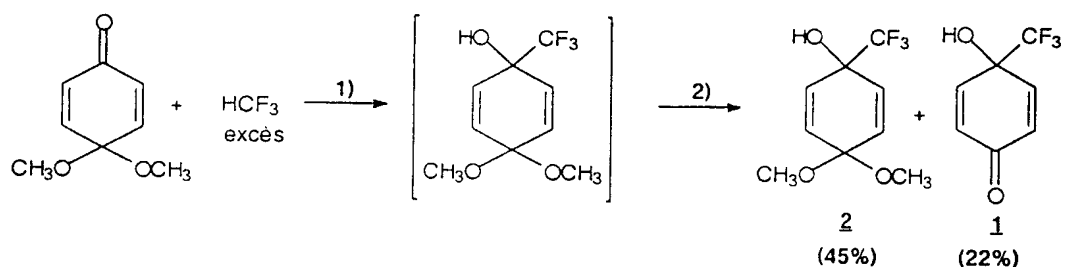
a) Rendement dosé par R.M.N. ¹⁹F (Rendement isolé). b) Rendement en alcool silylé après traitement par ClSiMe₃ (1eq.). d) Récupération de 19% de fluorénone.

10 EXEMPLE N° 6 : Cétones non énolisables cas des quinols

Les conditions opératoires utilisées sont celles appliquées dans les cas des cétones, l'hydrolyse finale s'effectuant en milieu neutre ou acide.

15

Traitement post-réactionnel en milieu neutre :



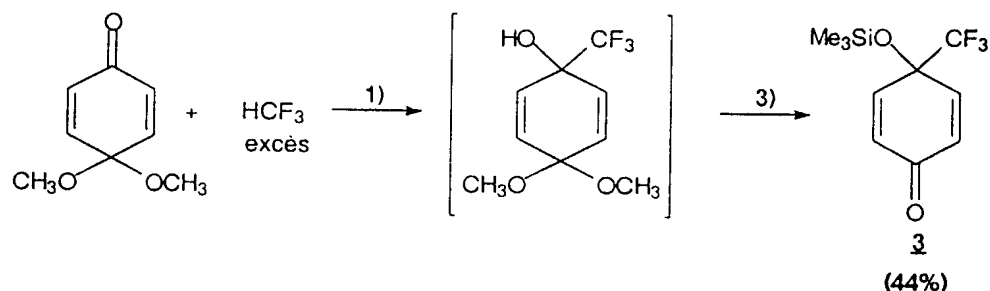
1) $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ (1,5eq.)/ Me_4NF (0,2eq.) dans le DMF à -10°C pendant 1 heure (Procédure A). 2) H_2O .

5 entre parenthèses: rendement en produit isolé.

Après traitement aqueux en milieu neutre et chromatographie sur silice, on récupère l'alcool trifluorométhylé 2 (45%) et la cétone 1 issue de l'hydrolyse de la fonction cétal de 2 (22%).

10

Traitement post-réactionnel en milieu acide :



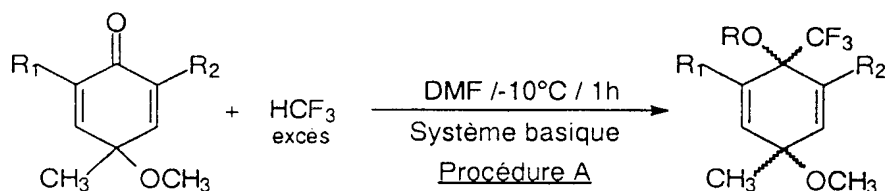
15

1) $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ (1,5eq.)/ Me_4NF (0,2eq.) dans le DMF à -10°C pendant 1 heure (Procédure A). 3) HCl 1N.

entre parenthèses: rendement en produit isolé.

20 Si le traitement s'effectue en milieu acide (HCl 1N), la réaction de trifluorométhylation étant menée dans des conditions identiques, la cétone 3 est obtenue avec un rendement de 44% après chromatographie sur silice.

Trifluorométhylation de quinols de type 4-méthoxy-4-méthyl cyclohexa-2,5-diène-1-one

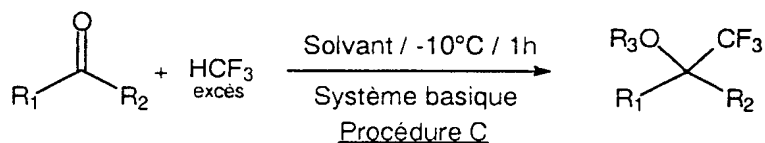


R_1	R_2	Système basique	R	Rendement (%) ^a	R.M.N. ^{19}F ^b
H	H	N(SiMe ₃) (1,5eq.) / Me ₄ NF (0,2eq.)	SiMe ₃	64 (44) ^c	-81,23
				d.e.= 0% } 26	-81,90
		tBuOK (1,1eq.)	H	26 (42)	-80,64
				33 (33)	-81,27
tBu	H	N(SiMe ₃) (1,5eq.) / TBAT (0,2eq.)	SiMe ₃	52 (32) ^c	-72,58
				d.e.= 60% } 8	-75,24
				44	

- 5 a) Rendements des 2 stéréoisomères dosés par R.M.N. ^{19}F (Rendement isolé).
 b) dans CDCl_3 , ppm (ref.: CFCl_3). c) Rendement isolé correspondant au mélange des deux stéréoisomères.

EXEMPLE N° 7 : Cétones énolisables :

- 10 Conditions générales (sauf exceptions signalées dans le tableau n°8)



Procédure C :

- 15 Le substrat modèle choisi pour les différents modes opératoires est l'acétophénone.

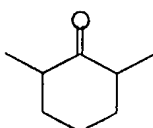
Plage de températures : -20°C à 30°C .

Concentration du substrat : 1 mmol dans 3 ml.

20

PhCOMe / N(SiMe₃)₃ / Me₄NF

- 5 Dans un ballon monocol de 5ml maintenu sous azote, on charge le fluorure de tétraméthylammonium anhydre (140 mg, 1,5 mmol) et 2 ml de DMF anhydre. Le mélange est refroidi à -10°C puis le fluoroforme (400 mg, 4,3 mmol) est additionné bulle à bulle. Une solution de tris-(triméthylsilyl)amine (350 mg, 1,5 mmol) et d'acétophénone (120 mg, 1 mmol) dans 1 ml de THF est ensuite injectée à -10°C. Le mélange réactionnel est agité à -10°C pendant une heure. Après remontée à température ambiante, on en effectue un dosage par R.M.N. ¹⁹F: l'alcoolate trifluorométhylé est formé avec un rendement brut de 26%.

R ₁	R ₂	Système Basique	R ₃	Rdt (%) ^a
Ph	CH ₃ -	N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / Me ₄ NF (1,5eq.)	H	26
Ph	CH ₃ CH ₂ -	N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / Me ₄ NF (1,5eq.)	H	28
Ph	2-CH ₃ -C ₆ H ₅	N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / Me ₄ NF (1,5eq.)	H	11
		N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / Me ₄ NF (1,5eq.) N(SiMe ₃) ₃ (1,5eq.) / Me ₄ NF (0,2eq.)	H/SiMe ₃ H/SiMe ₃ -	36/14 3/42 ^c

- 10 a: Rendement dosé par R.M.N. ¹⁹F (Rendement isolé) c: Après 10 jours à température ambiante.

- 15 Dans le cas des cétone énolisable la procédure C et l'utilisation de Me₄NF donne de meilleur résultats. le caractère aromatique de la cétone n'est pas favorable à l'utilisation sous-stœchiométrique des anions silicophiles et notamment du fluorure.

EXEMPLE N° 8 : Trifluorométhylation des N-formyl amides (DMF)

Procédure A

- 20 Plage de températures : -20°C à 30°C.

Concentration du substrat : 1 mmol dans 3 ml.

DMF / N(SiMe₃)₃ / TBAT

Dans un ballon monocol de 5ml maintenu sous azote, on charge le difluorotriphénylsilicate de tétrabutylammonium (111 mg, 0,2 mmol) et 2ml de diméthylformamide. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C puis le fluoroforme (400 mg, 5,7 mmol) est additionné bulle à bulle. Une solution de tris-(triméthylsilyl)amine (348 mg, 1,5 mmol) dans 1 ml de THF est ensuite injectée à -10°C. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h00 à -10°C. Après remontée à température ambiante et addition de chlorotriméthylsilane (130 µl, 1 mmol), on en effectue un dosage par R.M.N. ¹⁹F: l'intermédiaire tétrahédrique silylé est obtenu avec un rendement brut de 27%.

EXEMPLE N° 9 : Trifluorométhylation des N-formyl amides N-méthyl morpholine / N(SiMe₃)₃ / TBAT

Dans un ballon monocol de 5ml maintenu sous azote, on charge la N-méthyl morpholine (117 mg, 1 mmol), le difluorotriphénylsilicate de tétrabutylammonium (110 mg, 0,2 mmol) et 2ml de THF. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C puis le fluoroforme (400 mg, 5,7 mmol) est additionné bulle à bulle. Une solution de tris-(triméthylsilyl)amine (351 mg, 1,5 mmol) dans 1 ml de THF est ensuite injectée à -10°C. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h00 à -10°C. Après remontée à température ambiante, on en effectue un dosage par R.M.N. ¹⁹F: le trifluorométhylcarbinol silylé et l'alcoolate trifluorométhylé sont obtenus avec des rendements bruts de 49% et 15%, respectivement. On injecte alors du chlorotriméthylsilane (130 µl, 1 mmol) et on laisse sous agitation pendant une heure à température ambiante.

Traitement : le mélange réactionnel brut est additionné d'eau (2 ml). La phase aqueuse est extraite 3 fois à l'éther éthylique. Les phases organiques sont rassemblées, lavées une fois avec une solution aqueuse saturée de NaCl et 2 fois à l'eau, puis séchées sur Na₂SO₄. Après filtration, le solvant est évaporé sous pression réduite, à froid, pour fournir une huile brute (534 mg). La purification sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole / acétone = 9 / 1) permet d'isoler l'intermédiaire tétrahédrique trifluorométhylé silylé avec un rendement de 60%.

EXEMPLE N° 10 : Trifluorométhylation des phtalimides

Procédure A

Le substrat est le N-méthyl phtalimide.

Plage de températures : -20°C à 30°C.

Concentration du substrat : 1 mmol dans 3 ml.

N-méthyl phthalimide / $N(\text{SiMe}_3)_3$ / Me_4NF

5

Dans un ballon monocol de 5ml maintenu sous azote, on charge le N-méthyl phthalimide (160 mg, 1 mmol), le fluorure de tétraméthylammonium anhydre (22 mg, 0,24 mmol), 2ml de DMF. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C puis le fluoroforme (200 mg, 2,9 mmol) est additionné bulle à bulle. Une

10

solution de tris-(triméthylsilyl)amine (351 mg, 1,5 mmol) dans 1 ml de THF est ensuite injectée à -10°C. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h00 à -10°C. Après remontée à température ambiante, on en effectue un dosage par R.M.N. ^{19}F : l'alcool trifluorométhylé silylé est obtenu avec un rendement brut de 7%.

15

Traitement : le mélange réactionnel brut est additionné d'eau (2 ml) et d'acide chlorhydrique 1N (0,5 ml). La phase aqueuse est extraite 3 fois à l'éther éthylique. Les phases organiques sont rassemblées, lavées une fois avec une solution aqueuse saturée de NaCl et 2 fois à l'eau, puis séchées sur Na_2SO_4 . Après filtration, le solvant est évaporé sous pression réduite, à froid, pour fournir une huile brute (442 mg). La purification sur colonne de silice (éluant : éther de

20

pétrole / éther éthylique = 1 / 1) permet d'isoler le N-méthyl phthalimide (130 mg) et l'alcool trifluorométhylé silylé (37 mg, 0,14 mmol).

EXEMPLE N° 11 : Utilisation des intermédiaires tétrahédriques

25

Le substrat modèle choisi pour les différents modes opératoires est la benzophénone.

Plage de températures : -20°C à 30°C.

Concentration du substrat : 1 mmol dans 3,5 ml.

30

EXEMPLE N° 12 : DMF / $N(\text{SiMe}_3)_3$ / TBAT / PhCOPh

Dans un ballon monocol de 5ml maintenu sous azote, on charge le triphényldifluorosilicate de tétrabutylammonium (111mg, 0,2 mmol) et 2 ml de diméthylformamide. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C puis le fluoroforme (400 mg, 5,7 mmol) est additionné bulle à bulle. Une solution de tris-(triméthylsilyl)amine (348 mg, 1,5 mmol) dans 1 ml de THF est ensuite injectée à -10°C. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h00 à -10°C. Après remontée à

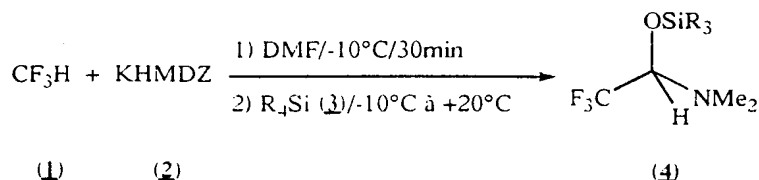
35

température ambiante, on en effectue un dosage par R.M.N. ^{19}F : l'intermédiaire tétrahédrique trifluorométhylé sous forme anionique et silylée est obtenu avec des rendements bruts respectifs de 18% et 87% (rendements calculés par rapport à la benzophénone). On injecte alors une solution de benzophénone (182 mg, 1 mmol) dans 0,5 ml de DMF. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24h00 puis dosé par R.M.N. ^{19}F : le trifluorométhylcarbinol silylé et l'alcoolate trifluorométhylé sont obtenus avec des rendements bruts de 21% et 71 %, respectivement. Après traitement et purification classiques (cf. exemple n°17), on isole le 1,1-diphényl-1-(triméthylsilyloxy)-2,2,2-trifluoroéthanol (32 mg, 0,32 mmol, 10%) et le 1,1-diphényl-2,2,2-trifluoroéthanol (219 mg, 0,87 mmol, 87%).

: N-méthyl morpholine / $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ / TBAT / PhCOPh

Dans un ballon monocol de 5ml maintenu sous azote, on charge le triphényldifluorosilicate de tétrabutylammonium (111mg, 0,2 mmol), la N-méthyl morpholine (117 mg, 1 mmol) et 2 ml de THF. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C puis le fluoroforme (300 mg, 4,3 mmol) est additionné bulle à bulle. Une solution de tris-(triméthylsilyl)amine (352 mg, 1,5 mmol) dans 1 ml de THF est ensuite injectée à -10°C . Le mélange réactionnel est agité pendant 1h00 à -10°C . Après remontée à température ambiante, on en effectue un dosage par R.M.N. ^{19}F : l'intermédiaire tétrahédrique trifluorométhylé sous sa forme silylée est obtenu avec un rendement brut de 37% (rendement calculé par rapport à la benzophénone). On injecte alors une solution de benzophénone (180 mg, 1 mmol) dans 0,5 ml de THF. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24h00 puis dosé par R.M.N. ^{19}F : l'alcoolate trifluorométhylé est obtenu avec un rendement brut de 20% mais il reste 0,23mmol d'intermédiaire tétraédrique résiduel.

EXEMPLE N° 13 Déprotonation du fluoroforme par $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ et silylation de l'intermédiaire tétraédrique par un agent silylant:



R ₄ Si	(1)/(2)/(3) (b)	RR(4) % (a)
Me ₃ SiCl	4/1/1.1	48.5
tBuMe ₂ Si Cl	4/1/1.1	~55
(Me ₃ Si) ₃ N	4/1/1.1	33.5

(a) dosage avec étalon interne en RMN du fluor

(b) rapport molaire

REACTIFS

5

Fluoroforme	28 mmoles (2g)
KHMDZ	7 mmoles
Agent silylant (b)	7.7 mmoles
DMF anhydre	30 ml

(a) Agents silylants testés: Me₃SiCl, (Me₃Si)₃N, Me₂^tBuSiCl

MODE OPERATOIRE

10 7 mmoles de base sont chargées dans le réacteur parfaitement agité de 100 ml; 30 ml de DMF anhydre y sont ajoutés via une seringue. Le milieu réactionnel est ensuite porté à -10 °C et 4 équivalents de fluoroforme sont alors additionnés par bullage, sur une période de 20 minutes.

Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à -10 °C pendant 30 minutes.

15 L'agent silylant est ensuite additionné goutte à goutte via une seringue. On laisse alors le milieu réactionnel revenir à température ambiante, puis on dose la quantité d'hémiacétal formé (RMN ¹⁹F avec comme étalon interne PhOCF₃).

20

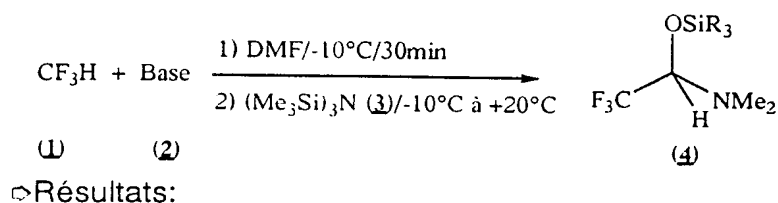
ISOLEMENT DE CF₃CH(OSiMe₂^tBu)NMe₂

25 Le milieu réactionnel est coulé dans 30 ml d'eau déminéralisée glacée puis extrait 3 fois avec 30 ml d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont

lavées à l'eau déminéralisée glacée jusqu'à totale disparition du DMF (contrôle CPG), puis, séchées sur MgSO_4 et concentrées à l'évaporateur rotatif ($\theta^\circ\text{amb}$, 185 mbar). Le produit est isolé pur par distillation et a été caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{19}F .

5

L'utilisation de base en *quantité catalytique* a ensuite été expérimentée selon un mode opératoire identique au précédent:



10

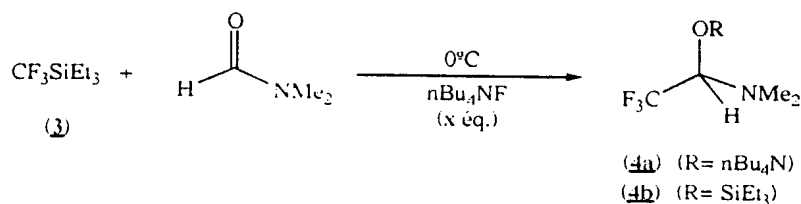
Base	(1)/(2)/(3) (b)	RR(4) % (a)	Commentaires
KHMDZ	4/1/1,1	33.5	base en quantité stoechiométrique
KHMDZ	4/0,1/1,1	59	base en quantité catalytique

(a) dosage avec étalon interne en RMN du fluor

(b) rapport molaire

15

EXEMPLE N° 14 Addition de l'anion CF_3 issu de CF_3SiR_3 sur le DMF :



20

x. (éq.)	Analyse RMN ^{19}F (25°C) (1)
1	CF_3H (RR = 80%), CF_3SiEt_3 (TT = 100%)
0,1	CF_3H (RR = 22%), CF_3SiEt_3 (TT = 100%), et <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{F}_3\text{C}-\text{C}(\text{OSiR}_3)(\text{H})\text{NMe}_2$ </div> <div style="margin-left: 20px;">RR = 60%</div> </div>

(1) dosage RMN ^{19}F avec étalonnage interne.

MODE OPERATOIRE

On introduit dans un réacteur de 25 ml sous atmosphère d'argon, 15 ml de DMF anhydre et 0,38 ml de CF_3SiEt_3 (2 mmol). Le milieu réactionnel est refroidi à 0°C et on ajoute goutte à goutte 0,2 ml d'une solution de nBu_4NF 1M dans le THF (0,2 mmol).

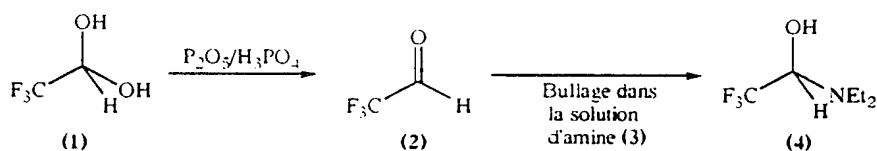
Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à 0°C durant 30 min et on laisse remonter ensuite à température ambiante.

La quantité de $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OSiEt}_3)\text{NMe}_2$ est déterminé par dosage en RMN ^{19}F en présence d'un étalon interne ($\delta = 2,9$ ppm /TFA, Rdt = 60%).

Cet intermédiaire a été isolé et caractérisé d'une façon identique à celle décrite dans le cas de de $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})\text{NMe}_2$.

EXEMPLE N° 15 retour à l'anion intermédiaire tétraédrique à partir du dérivé silylés

Dans un réacteur de 5 ml sous atmosphère d'argon, on introduit $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})\text{NMe}_2$ (0,135 g) en solution dans 3 ml de DMF anhydre. Le milieu réactionnel est refroidi à -10°C et on additionne 50 mg de $t\text{BuONa}$. Le milieu réactionnel est analysé par RMN ^{19}F basse température et on note l'apparition de $\text{CF}_3\text{CH}(\text{O}^-)\text{NMe}_2$ ($\delta = 1$ ppm /TFA).

EXEMPLE N° 16 obtention de l'anion tétraédrique à partir de l'hémiacétal**Préparation de l'hémiacétal à partir de fluoral anhydre**

P_2O_5	30 g
H_3PO_4	30 g
hydrate de fluoral 75 % p/p	6 g soit 38.8 mmol
Et_2NH	1,085g soit 44,9 mmol
THF anhydre	12 ml

30 g de P_2O_5 et 30g de H_3PO_4 sont chargés dans un tricol de 250 ml sous atmosphère inerte d'argon; ce mélange est porté à 95 °C (θ° du bain d'huile). Le montage est relié à un tricol de 50 ml surmonté d'un condenseur à carboglace par un tuyau téflon.

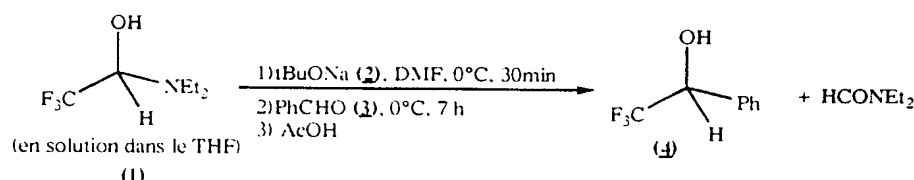
La diéthylamine et, éventuellement le THF, sont chargés dans un tricol de 50 ml; ce milieu réactionnel est porté à -40 °C.

5 Lorsque ces deux températures sont atteintes, l'hydrate de fluoral est additionné goutte à goutte au mélange déshydratant (ampoule de coulée); le bullage commence alors dans la solution d'amine. Cette addition terminée, on laisse le tout revenir à température ambiante. L'hémiaminal formé est alors dosé en RMN ¹⁹F.

$$RR(CF_3CH(OH)NEt_2) = 76\%$$

TRIFLUOROMETHYLATION

10



tBuONa	~ 4,5 mmol	0,43 g
solution d'hémiaminal dans le THF	~ 3,7 mmol	4,3 g
DMF anhydre	-	25 ml
benzaldéhyde	~ 3,5 mmoles	0,37 g
acide acétique 100%	~ 6 mmoles	0,36 g

15 4,5 mmoles de tBuONa sont chargées dans un réacteur agité de 100 ml et, 25 ml de DMF anhydre y sont ajoutés.

Le milieu réactionnel est mis sous agitation et porté à 0 °C.

La solution d'hémiaminal est alors ajoutée goutte à goutte, via une seringue, au travers d'un septum. Le milieu réactionnel est maintenu à 0 °C pendant 30 minutes.

20 3,5 mmoles de benzaldéhyde sont alors additionnées lentement, goutte à goutte, via une seringue (légère exothermie). Le milieu réactionnel est maintenu à 0 °C, et la réaction est suivie en CPG.

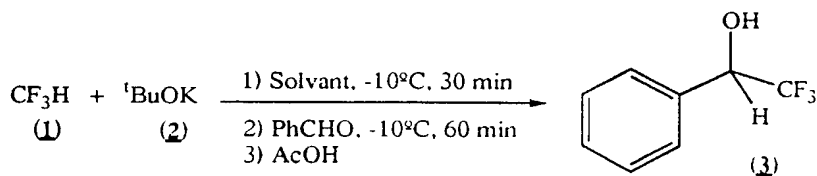
25 Au bout de 7 heures de réaction, 6,0 mmoles d'acide acétique sont additionnés lentement au milieu réactionnel qui est alors laissé à température ambiante et dosé en CPG.

$$RR(CF_3CH(OH)Ph) = 48\%$$

$$TT(PhCHO) = 84\%$$

$$RT(CF_3CH(OH)Ph) = 57\%$$

EXEMPLE N° 17 : ROLE DE LA NATURE DU SOLVANT



5

A une solution convenablement agitée (400t/min) de tBuOK (0,53g, 4,7 mmol) dans 30 ml de solvant anhydre(S) est additionnée, à -10°C , du fluoroforome (3g, 42,85 mmol). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation 30 minutes à -10°C , avant d'ajouter le benzaldéhyde (0,47g, 4,4 mmol).

10 La solution est laissée sous agitation à -10°C , 60 minutes supplémentaires, avant addition d'acide acétique (0,5 ml).

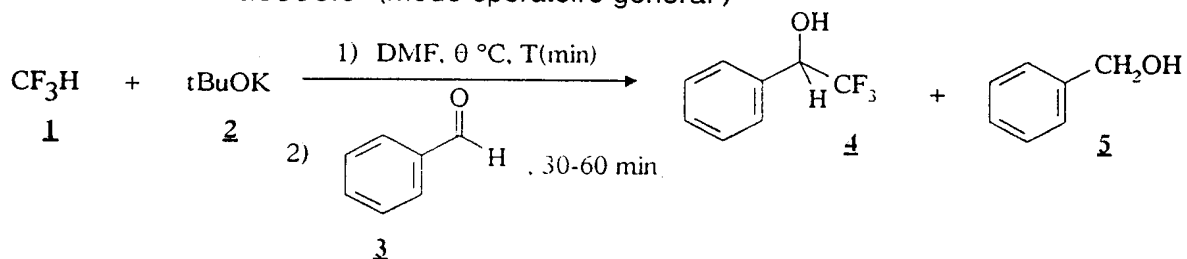
La composition du mélange est déterminée par dosage CGL avec étalonnage interne:

Solvant	RR (3) %
THF	25
DMF	57
N-Formylpipéridine	5

15

EXEMPLE N° 18 : ROLE DE LA NATURE DE LA BASE

⇒ **Cation associé** (Mode opératoire général)



20

tBuOM (a)	$\theta^\circ\text{C}$	T (min)	TT (3) (%)	RR (4) (%)	RT (4) (%)	RR (5) (%)	RT (5) (%)
tBuOK	-20	30	88	64	73	traces	-
tBuONa	-20	30	83	59	71	traces	-
tBuOLi	-20	30	32,5	13	40	traces	-

(a) CF₃H/tBuOM/PhCOH (9/1,1/1).

5

EXEMPLE N° 19 : MISE EN EVIDENCE ET ROLE DE L'INTERMEDIAIRE TETRAEDRIQUE

① Synthèse d'hémiaminal du fluoral et de dérivés

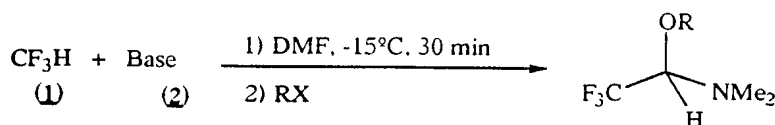
10 A une solution convenablement agitée de base dans 30 ml de DMF anhydre, on additionne à -10°C du fluoroforme (3g, 42,85 mmol). Cette solution est maintenue à -10°C durant 30 min puis on additionne goutte à goutte à cette même température:

15 ➔ AcOH (0,37g, 6,2 mmol) dans le cas où R= H (base: KH/DMSO, 5,7 mmol),

➔ Me₃SiCl (1,3 ml, 10,25 mmol) dans le cas où R= Me₃Si (base: KHMDZ, 7 mmol)

➔ SO₂ (0,8g, 12,5 mmol) dans le cas où R= SO₂⁻K⁺ (base: KH/DMSO, 5,9 mmol).

20 Le milieu réactionnel est alors maintenu à cette même température durant 30 minutes avant de le laisser remonter à température ambiante. Les produits formés ont été identifiés par RMN ¹H, ¹⁹F, ¹³C.



RX= AcOH, (**3a**), R= H
 RX= Me₃SiCl, (**3b**), R= Me₃Si
 RX= SO₂, (**3c**), R= SO₂⁻ K⁺

25

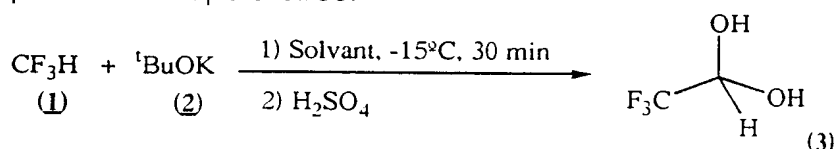
RX	RR(dosé)
AcOH	3a , 76%
Me ₃ SiCl	3b , 79%
SO ₂	3c , 77%

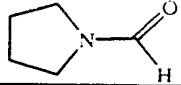
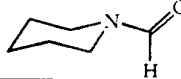
② Synthèse d'hydrate de fluoral

A une solution convenablement agitée de tBuOK (5 mmol) dans un solvant anhydre (30 ml), maintenue à -15°C, on ajoute du fluoroforme (3g, 42,85 mmol).

Après 30 min à cette température, le milieu réactionnel est acidifié par 2 ml d'acide sulfurique.

Le tableau suivant donne les résultats en hydrate de fluoral en fonction des paramètres opératoires:



Solvant	RR(3) ⁽¹⁾ %
DMF	60
	56
	52

(1) Dosage RMN ¹⁹F avec étalon interne.

5

EXEMPLE N° 20 : Synthèse de 2,2,2-trifluoroacétophénone

A une solution convenablement agitée (400t/min) de KHMDZ (1,15g, 5,75 mmol) dans 30 ml de DMF anhydre est additionnée à -10°C, du fluoroforme (3,0g, 43 mmol). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation 30 minutes à -10°C, avant d'ajouter goutte à goutte le benzoate de méthyle (0,51g, 3,75 mmol).

La solution est laissée sous agitation à -10°C, 1,5 heures supplémentaires, avant addition d'acide acétique (0,6 ml).

Après un traitement classique du milieu réactionnel (extraction et distillation), la trifluoroacétophénone est isolée avec un rendement de 55%.

EXEMPLE N° 21 : 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-phényl-2-propanol

A une solution convenablement agitée (400t/min) de dimsylate de potassium (5,85 mmol) dans 30 ml d'un mélange DMF/DMSO anhydre (2/1), est additionnée à -10°C, du fluoroforme (3,0g, 43 mmol). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation 30 minutes à -10°C, avant d'ajouter goutte à goutte la trifluoroacétophénone (0,615g, 3,5 mmol).

La solution est laissée sous agitation à -10°C, 1h10 supplémentaire, avant addition d'acide acétique (0,6 ml).

La composition du mélange est déterminée par dosage RMN ¹⁹F et CGL avec étalonnage interne:

$$\text{TT}(\text{PhCOCF}_3) = 35\%$$

$$\text{RR}(\text{PhCOH}(\text{CF}_3)_2) = 79\%$$

$$\text{RT}(\text{PhCOH}(\text{CF}_3)_2) = 44\%$$

30

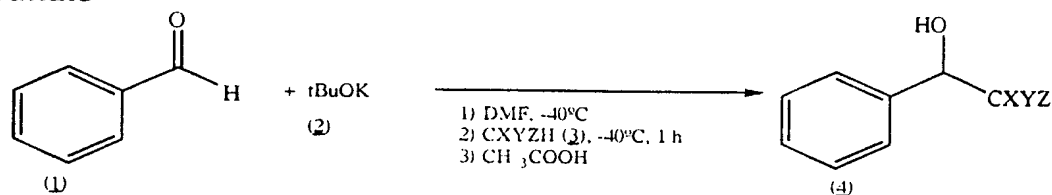
EXEMPLE N° 22 : AUTRES HALOFORMES**Mode opératoire générale**

Dans un réacteur parfaitement agité de 500 ml, comportant une agitation mécanique (650 t/min) et maintenu sous balayage d'azote, on introduit environ 5 g de tertibutylate de potassium, puis 120 ml de DMF anhydre. Le milieu réactionnel est alors refroidi à -40°C au moyen d'un bain acétone-carboglance. Environ 5 g de benzaldéhyde sont alors introduits goutte à goutte, puis 3 à 4 équivalents d'haloforme, par bullage au sein du milieu réactionnel s'il est gazeux (CCl_2FH , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$), au goutte à goutte s'il est liquide (CCl_3H). Après une heure d'agitation entre -40 et -45°C, on ajoute goutte à goutte 5 ml d'acide acétique concentré puis on laisse revenir à température ambiante. Le milieu réactionnel brut est analysé en CGL, puis par couplage CGL/SM afin d'identifier le produit et les sous-produits formés.

On dilue le milieu réactionnel dans 150 ml d'eau, puis on extrait les produits avec de l'acétate d'éthyle (3x170 ml). Les phases organiques rassemblées sont alors lavées 4 à 6 fois avec 100 ml d'eau afin d'éliminer le DMF (contrôle CGL), puis deux fois avec 50 ml de solution saturée en NaCl. La phase organique est alors séchée sur MgSO_4 anhydre durant 30 à 60 minutes, puis filtrée sur verre fritté.

Si la température d'ébullition du composé synthétisé est suffisamment élevée, l'acétate d'éthyle peut être évaporé à l'évaporateur rotatif, sous un vide de 20 mm Hg et à une température de 35°C ; dans le cas contraire, l'acétate d'éthyle est alors distillé à pression atmosphérique.

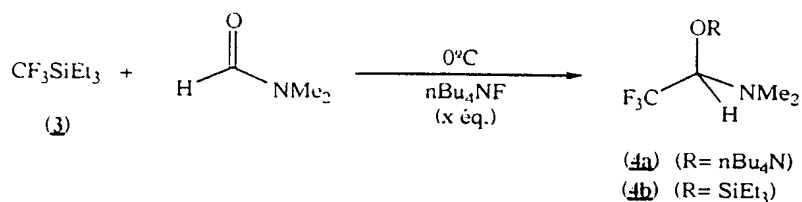
On effectue une distillation fractionnée sous un vide d'environ 15 mm Hg. On isole ainsi le carbinol avec une pureté supérieure à 90%.

Résultats

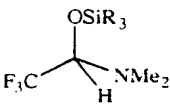
CXYZH	point d'ébullition ^(b)	(1) ^(a)	(2) ^(a)	(3) ^(a)	TT (%)	(1)	RR (%)	(4)
CF_3H	-80°C	1	1	8,6	94		67	
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$	-50°C	1	1	4	98,5		71	
CCl_2FH	10°C	1	1	3	~100		64	
CCl_3H	60°C	1	1	3,6	~100		62	

(a)-Nombre d'équivalents.

(B)- Arrondi et sous pression atmosphérique

EXEMPLE N° 23 : addition de l'anion $-\text{CF}_3$ (ex CF_3SiMe_3) sur le DMF :

5

Essai	x. (éq.)	Analyse RMN ^{19}F (25°C) (1)
95RON57A	1	CF_3H (RR = 80%), CF_3SiEt_3 (TT = 100%)
95RON57B	0,1	CF_3H (RR = 22%), CF_3SiEt_3 (TT = 100%), et <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="margin-left: 20px;">RR= 60%</div> </div>

(1) dosage RMN ^{19}F avec étalonnage interne.

10 EXEMPLE N° 24 : ESSAIS DE TRIFLUOROMETHYLATION UTILISANT DES ALCOOLATES COMME BASE SILICOPHILE

Procédure A

15 Dans le cas du système $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ / B M^+ (acétate et carbonates), l'amine silylée, en solution dans le THF, est coulée sur un mélange B M^+ / électrophile / fluoroforme / solvant.

20 Procédure B

Dans le cas du système $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ / RONa , le fluoroforme est additionné sur un mélange $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ / RONa / électrophile / solvant.

25 Dans le cas de l'utilisation comparative des alcoolates (RONa) seuls comme base le fluoroforme es additionné sur un mélange RONa / électrophile / solvant.

RESULTATS

Essai	BASE	Rdt (%)	OH/OSiMe3
1	MeONa (1,5eq.)	29	100/0
2	EtONa (1,5eq.)	23	100/0
3	iPrONa (1,5eq.)	20	100/0
4	PhONa (1,5eq.)	0	-
5	CF ₃ CH ₂ ONa (1,5eq.)	0	-
6	(Me ₃ Si) ₃ N (1,5eq.) + MeONa (1,5eq.)	80	100/0
7	+ EtONa (1,5eq.)	96	100/0
8	+ iPrONa (1,5eq.)	81	100/0
9	+ tBuONa (1,5eq.)	87	100/0
10	+ tBuOK (0,2eq.)	23	100/0
11	+ CF ₃ CH ₂ ONa (1,5eq.)	25	100/0
12	+ PhONa (1,5eq.)	0	-
13	+ MeONa (0,2eq.)	39	n.d.
14	+ MeONa (0,2eq. à -78°C)	30	n.d.

5

Procédure utilisant RONa comme base :

Essais n° 1 à 5

10

Procédure B

Plage de températures pour la trifluorométhylation : - 20°C à + 30°C.

Concentration du substrat : 1 mmol dans 3ml.

15

Dans un ballon monocol de 5 ml, maintenu sous azote, on charge l'alcool ROH (1,5 mmol) et l'hydru de sodium (50 %) (72 mg, 1,5 mmol) dans 2ml de DMF anhydre. Après 40 minutes à 60°C, le mélange réactionnel est refroidi à -10°C. Une solution de benzophénone (182 mg, 1 mmol) dans 1 ml de DMF anhydre est introduire à -10°C. Le fluoroforme (400 mg, 5,7 mmol) est ensuite additionné bulle à bulle.

20

Le mélange réactionnel est agité à -10°C pendant 1 heure. Après remontée à température ambiante, on en effectue un dosage par RMN¹⁹F en présence d'un étalon interne (PhOCF₃).

Procédure utilisant N (SiMe₃)₃ / RNa comme système basique :

5 Essais n° 6 à 12

Procédure B

10 Plage de températures pour la trifluorométhylation : -20°C à + 30°C.
Concentration du substrat : 1 mmol dans 3 ml.

15 Dans un ballon monocol de 5 ml, maintenu sus azote, on charge l'alcool ROH (1,5 mmol), l'hydru de sodium (50 %) (72 mg, 1,5 mmol) dans 1 ml de DMF anhydre. Après 40 minutes à 60°C le mélange réactionnel est refroidi à -10°C. Une solution de tris-(triméthylsilyl)amine (350 mg, 1,5 mmol) dans 1 ml de THF anhydre et une solution de benzophénone (182 mg, 1 mmol) dans 1 ml de DMF anhydre sont introduites successivement à -10°C. Le fluoroforme (400 mg, 5,7 mmol) est ensuite additionné bulle à bulle.

20 Le mélange réactionnel est agité à -10°C pendant 1 heure. Après remontée à température ambiante, on en effectue un dosage par RMN¹⁹F en présence d'un étalon interne (PhOCF₃).

25 **Procédure utilisant N (SiMe₃)₃ /B M⁺ (acétate et carbonates) comme système basique :**

Essais n° 13 à 15

30 **Procédure A**

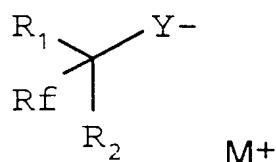
Plage de température pour la trifluorométhylation : - 20 °C à + 30°C.
Concentration du substrat : 1 mmol dans 3 ml.

35 Dans un ballon monocol de 5 ml, maintenu sous azote, on charge l'agent désilylant B-M+ (1,5 mmol) et la benzophénone (182 mg, 1 mmol) dans 2 ml de DMF anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à - 10°C. Une solution de tris-(triméthylsilyl)amine (350 mg, 1,5 mmol) dans 1 ml de THF est introduite à - 10°C. Le fluoroforme (400 mg, 5,7 mmol) est ensuite additionné bulle à bulle.

Le mélange réactionnel est agité à -10°C pendant 1 heure. Après remontée à température ambiante, on en effectue un dosage par RMN¹⁹F en présence d'un étalon interne (PhOCF₃).

REVENDICATIONS

1. Réactif utile pour la perfluoro alcoylation, caractérisé par le fait que 'il
5 comporte au moins un des composés de formule :



où Y représente un atome de chalcogène avantageusement d'oxygène

10 où M⁺ représente un cation, avantageusement choisi parmi les alcalins et les phosphoniums

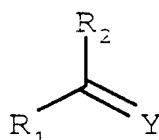
où R₁ est un radical choisi parmi l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés tels que aryle (y compris alcoylaryle), alcoyle (y compris aralcoyle et cycloalcoyle)

15 où R₂ est un radical choisi parmi les radicaux hydrocarbonés tels que aryle (y compris alcoylaryle), alcoyle (y compris aralcoyle et cycloalcoyle), parmi les fonctions amines avantageusement persubstituées (c'est-à-dire dont l'azote ne porte plus d'hydrogène), les fonctions acyloxyles, les fonctions hydrocarbyloxyles,

20 avec la double condition que lorsque M⁺ est alcalin ou phosphonium et que R₁ est hydrogène R₂ n'est ni phényle ni diméthylamino ;

et que lorsque M⁺ est ammonium quaternaire, ledit réactif
25 comporte en outre au moins dérivé azoté trivalent persilylé (par persilylé il faut comprendre un dérivé qui comporte pas d'hydrogène et au moins deux groupes silyles, de préférence trois).

et par le fait qu'il est susceptible d'être obtenu par mise en contact dans un milieu polaire et peu ou non protique, d'un matériau de formule RfH et d'une base avec un substrat porteur d'au moins une double liaison de type >C=Y
30 et de formule .



- 5 2. Réactif selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit composé de formule IV est présent à une concentration au moins égale à une millimole par litre, avantageusement à 5 millimoles par litre, de préférence 10 millimoles par litre.
- 10 3. Réactif utile pour l'obtention de dérivé fluoré et utile pour préparer le réactif selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il comporte pour addition successive ou simultanée :
- une base silicophile ;
- et
- 15 un matériau de formule R_f-Z avec Z choisi parmi l'hydrogène et $-Si(R')_3$, où les R' semblables ou différents sont de radicaux hydrocarbonés de 1 à environ 20 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10, de préférence de 1 à 5. Le nombre total de carbone de $R_f-Si(R')_3$ étant avantageusement au plus égal à 50, de préférence à 30 ;
- 20 avec la condition que lorsque Z est hydrogène, il comporte en outre un dérivé azoté trivalent persilylé, avantageusement en quantité au moins stoechiométrique
- 25 4. Réactif selon la revendication 3, caractérisé par le fait que réactif comporte en outre un solvant (ou mélange de solvants) polaire et peu ou non protique.
- 30 5. Réactif selon les revendications 3 et 4, caractérisé par le fait que ledit réactif comporte en outre au moins un composé porteur d'au moins une double liaison de type $>C=Y$ où Y représente un azote avantageusement substitué ou un atome de chalcogène.
- 35 6. Réactif selon les revendications 3 à 5, caractérisé par le fait que Le (ou les) cation(s) associé(s) à ladite base silicophile est choisi(s) parmi les ammoniums quaternaire, les phosphoniums quaternaires et les alcalins.

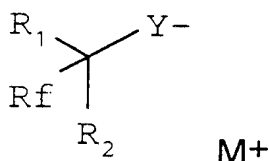
- 5 7. Réactif selon les revendications 3 à 6, caractérisé par le fait que le (ou les) cation(s) associé(s) à ladite base silicophile est choisi(s) parmi les alcalins de nombre atomique au moins égal, de préférence supérieur, à celui du sodium,.
- 10 8. Réactif selon les revendications 3 à 7, caractérisé par le fait que l'anion de la dite bases est choisi parmi le fluorure et ses complexes les anions alcoolates et leurs mélanges .
- 15 9. Réactif selon les revendications 3 à 8, caractérisé par le fait que ledit dérivé azoté trivalent persilylé est choisi parmi l'ammoniac et les amines primaires persilylées et leur mélanges.
- 20 10. Réactif selon les revendications 3 à 9, caractérisé par le fait que l'anion des bases et ledit dérivé azoté trivalent persilylé sont choisis de manière que l'anion persilylé présente un point d'ébullition sous pression atmosphérique au plus égal à environ 100°C, avantageusement à 50°C.
- 25 11. Réactif selon les revendications 3 à 10, caractérisé par le fait que ledit réactif comporte une phase gazeuse dont la pression partielle en l'anion silylé est inférieure à la pression saturante dans les conditions opératoires à celle du dit anion silylé.
- 30 12. Réactif selon les revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que ledit composé de formule IV est présent à une concentration au moins égale à une millimole par litre, avantageusement à 5 millimoles par litre, de préférence 10 millimoles par litre..
- 35 13. Réactif selon les revendications 1 à 12, caractérisé par le fait qu'il comporte en outre un solvant.

14. Réactif selon les revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que Ledit solvant est avantageusement choisi parmi les éthers et ceux des amides qui n'ont pas d'hydrogène acide et leurs mélanges.

5

15. Réactif selon les revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que Ledit solvant est avantageusement parmi ceux des amides qui n'ont pas d'hydrogène acide.

10 16. Composé utile comme constituant de réactif de perfluoroalcoylation, caractérisé par le fait que de formule :



15 M^+ représente un cation avantageusement monovalent et correspondant aux bases spécifiées dans la présente description ; avantageusement les alcalins et les phosphoniums

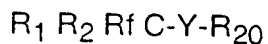
où Y représente un azote, avantageusement substitué, ou un atome de chalcogène

20 où R_1 est un radical choisi parmi l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés tels que aryle, alcoyle

où R_2 est un radical choisi parmi les radicaux hydrocarbonés tels que aryle, alcoyle, parmi les fonctions amines avantageusement persubstituées, les fonctions acyloxy, les fonctions hydrocarbyloxy, avec la condition que lorsque R_1 est hydrogène R_2 n'est ni phényle ni diméthyl amino.

25

17. Composé, caractérisé par le fait que répond à la formule



30 où R_{20} est un radical, avantageusement d'au plus environ 10 carbones, choisi parmi les alcoyles, les silyles, les acyles, celui correspondant au combinaison bisulfite ;

où Y représente un azote, avantageusement substitué, ou un atome de chalcogène ;

où R_1 est un radical choisi parmi l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés tels que aryle, alcoyle ;

5 où R_2 est un radical choisi parmi les radicaux hydrocarbonés tels que aryle, alcoyle, parmi les fonctions amines avantageusement persubstituées, les fonctions acyloxy, les fonctions hydrocarbyloxy, avec la condition que lorsque R_1 est hydrogène R_2 n'est ni phényle ni diméthyl amino avec la condition que quand R_f ne comporte qu'un carbone R_2 ne peut être silyle de moins de 10 carbones.

10 18. Procédé préparation d'un réactif de perfluoroalcoylation, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir une base dont l'anion est silicophile avec un composé de formule R_f-Z avec Z choisi parmi l'hydrogène et $-Si(R')_3$, où les R' semblables ou différents sont de radicaux hydrocarbonés de 1 à environ 20 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10, de préférence de 1 à 5. Le nombre total de carbone de $R_f-Si(R')_3$ étant avantageusement au plus

15 égal à 50, de préférence à 30 ; avec la condition que lorsque Z est hydrogène, il comporte en outre un dérivé azoté trivalent persilylé, avantageusement en quantité au moins stoechiométrique par rapport à la base.

20 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que Z est Hydrogène ou $-Si(R')_3$ et que ladite base silicophile est choisie parmi les fluorures et les alcoolates de pK_a au moins égal à 6, avantageusement à 8, de préférence à 9.

25 20. Procédé selon les revendications 18 et 19, caractérisé par le fait que Z est Hydrogène ou $-Si(R')_3$ et que ladite base silicophile est choisie parmi les fluorures et les alcoolates y compris les alcoolates de formule $R_f(R_5)(R_6)C-O^-$ où R_f a déjà été défini et où R_5 et R_6 sont choisis parmi l'hydrogène et des restes hydrocarbonés.

30 21. Procédé préparation d'un réactif de perfluoroalcoylation, caractérisé par le fait que l'on soumet un radical de formule $R_f-(R_1)(R_2)-C-O-Z'$ où Z' est choisi parmi l'hydrogène (la formule correspond alors à un hémiaminal lorsque R_2 est un radical choisi parmi les fonctions amines) et $-Si(R')_3$, où les R' semblables ou différents sont de radicaux hydrocarbonés de 1 à environ 20 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10, de préférence de 1 à 5. Le nombre total de carbone de $R_f-Si(R')_3$ étant avantageusement

35

- 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
 2-[(1-Methylethyl)sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)- α -D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
 5 2-Aminobutan,
 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
 2-Phenylphenol(OPP),
 10 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)oxy]methyl]-benzamid,
 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
 15 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
 8-Hydroxychinolinsulfat,
 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
 bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
 20 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,
 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
 Kaliumhydrogencarbonat,
 25 Methantetrathiol, -Natriumsalz,
 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
 30 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 35 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropanocarboxamid,
 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

- N-[3-Chlor-4,5-bis(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin, -Natriumsalz,
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,
 5 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

Bakterizide:

- 10 Bromopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,
 Oethilidon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Teclofta-
 lam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

- 15 Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz,
 Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
 Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoro-
 methyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyflu-
 thrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Buto-
 carboxin, Butylpyridaben,
 20 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloetho-
 carb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos,
 N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos,
 Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin,
 Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,
 25 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon,
 Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dime-
 thoat,
 Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
 Edifenphos, Eamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethopro-
 30 phos, Etrimphos,
 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb,
 Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil,
 Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox,
 Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,
 35 HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
 Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,
 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,
Naled, NC 184, Nitenpyram
5 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,
10 Quinalphos,
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
15 Vamidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.

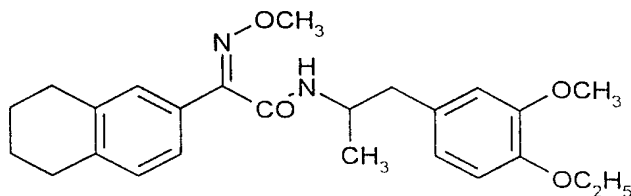
Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

20 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihren handelsüblichen Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen,
25 Versprühen, Verstreuen, Verschäumen, Bestreichen usw.. Es ist ferner möglich die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder der Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann wird auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

30 Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden: Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%.

35 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% am Wirkungsort erforderlich.

Herstellungsbeispiele**Beispiel 1**

5

Verfahren a)

Zu einer Lösung von 0,886 g (3,8 mMol) 2-Hydroximino-2-(2-tetrahydronaphthyl)-essigsäure in 10 ml Dichlormethan tropft man bei -20°C innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 0,5 g (3,8 mMol) Chlorameisensäureisobutylester in 5 ml Dichlormethan, rührt 10 Minuten, gibt 0,53 g (3,8 mMol) Triethylamin zu und rührt noch eine Stunde ohne weitere Kühlung, wobei sich die Lösung auf -5°C erwärmt. Nun wird die Reaktionsmischung wieder auf -20°C abgekühlt, eine Lösung von 0,81 g (3,8 mMol) 2-(4-Ethoxy-3-methoxyphenyl)-1-methylethylamin in 15 ml Dichlormethan zutropft und ohne weitere Kühlung weitere 15 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wird nacheinander mit Wasser, 0,1 N Salzsäure und wiederum mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Petrolether /Essigsäureethylester (2:1) an Kieselgel chromatografiert. Es werden zwei Fraktionen erhalten, von denen die zweite das Produkt enthält. Die zweite Fraktion wird nochmals mit Cyclohexan/Essigsäureethylester an Kieselgel in einer MPLC-Apparatur chromatografiert.

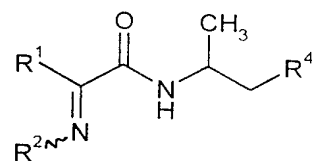
20

Man erhält 0,1 g (6 % der Theorie) N-[2-(4-Ethoxy-3-methoxyphenyl)-1-methylethyl]-2-methoxyimino-2-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-yl)-essigsäureamid.

25 HPLC: logP: 3,72/4,04

Analog Beispiel 1, sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren, können auch die in der nachstehenden Tabelle 7 aufgeführten Verbindungen der Formel (I-m) hergestellt werden:

Tabelle 7



I-m

Bsp. -Nr.	R ¹	R ²	R ⁴	Isomer	logP
2	4-Bromphenyl	-O-CH ₃		E/Z	3,34/3,64
3		-O-CH ₃		E/Z	3,13/3,44
4	4-Chlorphenyl	-O-CH ₃		E/Z	3,26/3,56
5	4-Bromphenyl	-O-CH ₃		Z	3,64
6	4-Bromphenyl	-O-CH ₃		E	3,34
7	4-Chlorphenyl	-O-CH ₃		E	3,26

Tabelle 7: Fortsetzung

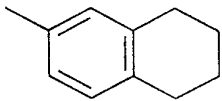
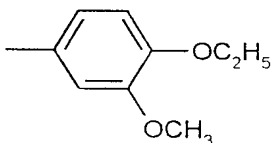
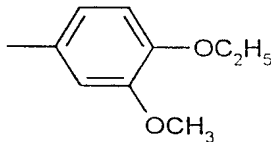
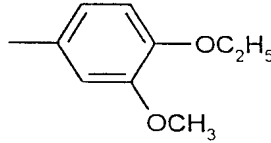
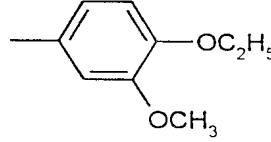
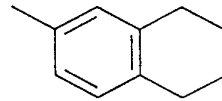
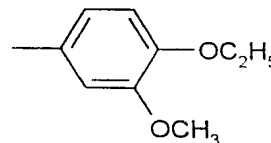
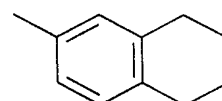
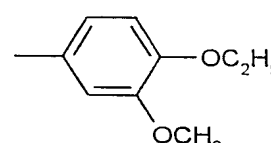
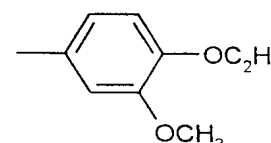
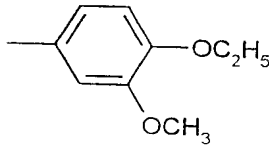
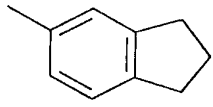
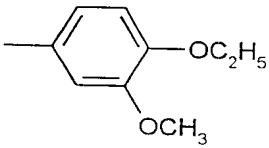
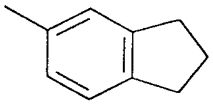
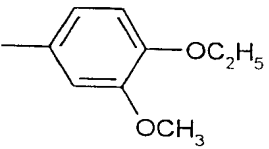
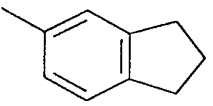
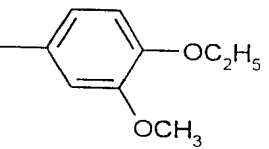
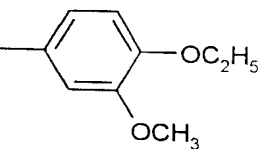
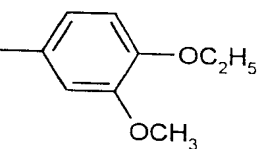
Bsp. -Nr.	R ¹	R ²	R ⁴	Isomer	logP
8		-O-C ₂ H ₅		E/Z	4,07/4,41
9	4-Bromphenyl	-O-C ₂ H ₅		E/Z	3,69/4,01
10	4-Tolyl	-O-CH ₃		E/Z	3,04/3,34
11	4-Chlorphenyl	-O-C ₂ H ₅		E/Z	3,59/3,91
12		-O-C ₂ H ₅		Z	4,41
13		-O-C ₂ H ₅		E	4,07
14	4-Tolyl	-O-C ₂ H ₅		E/Z	3,38/3,71

Tabelle 7: Fortsetzung

Bsp. -Nr.	R ¹	R ²	R ⁴	Isomer	logP
15	4-Ethylphenyl	-O-C ₂ H ₅		E/Z	3,73/4,05
16		-O-C ₂ H ₅		E/Z	3,79/4,10
17		-O-C ₂ H ₅		Z	4,10
18		-O-C ₂ H ₅		E	3,79
19	4-Ethylphenyl	-O-C ₂ H ₅		Z	4,05
20	4-Bromophenyl	-O-C ₂ H ₅		E	3,69

Beispiel A

Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

- 5 Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Phytophthora infestans inokuliert. Die Pflanzen werden dann in einer Inkubationskabine bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

20 3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1), (6), (7), (11), (13) und (14) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 50 g/ha einen Wirkungsgrad von 86 % oder mehr.

Beispiel B

Plasmopara-Test (Rebe) / protektiv

Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

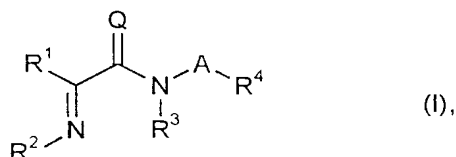
Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Plasmopara viticola* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag in einer Inkubationskabine bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Anschließend werden die Pflanzen 5 Tage im Gewächshaus bei ca. 21°C und ca. 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Die Pflanzen werden dann angefeuchtet und 1 Tag in eine Inkubationskabine gestellt.

6 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (6), (7) und (14) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 50 g/ha einen Wirkungsgrad von 96% oder mehr.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



5

in welcher

10 A für gegebenenfalls substituiertes, verzweigtes Alkandiyl, für gegebenenfalls substituiertes, durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenes, geradkettiges oder verzweigtes Alkandiyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkandiyl oder für gegebenenfalls substituiertes Phenylen steht,

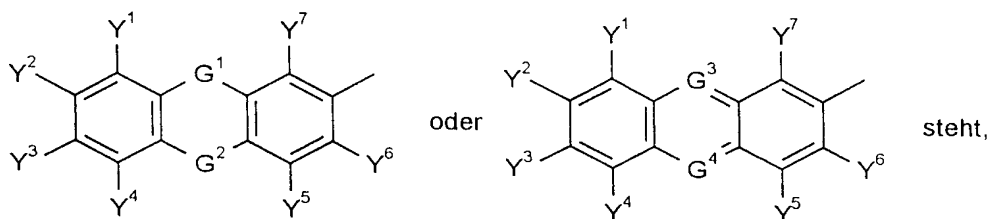
15 Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heterocyclyl steht,

20 R¹ für Aryl steht, an das ein Cycloalkylring ankondensiert ist, wobei sowohl der Arylteil als auch der Cycloalkylteil gegebenenfalls weitere Substituenten trägt, oder

25 R¹ für gegebenenfalls substituiertes Benzoheterocyclyl mit einem, zwei oder drei Heteroatomen steht, oder

R¹ für einen Tricyclus

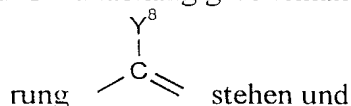


30

worin

5 G^1 und G^2 unabhängig voneinander für eine Einfachbindung, Alkandiyl, Alkendiyl, Sauerstoff, Schwefel, -NH-, -N(Alkyl)- oder Carbonyl stehen,

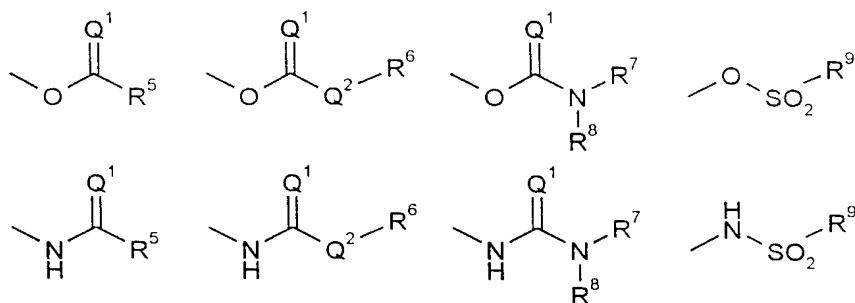
G^3 und G^4 unabhängig voneinander für Stickstoff oder eine Gruppierung



10 Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 und Y^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl stehen,

15 R^2 für Hydroxy, Amino oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylamino, Dialkylamino, Arylamino, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkoxy, Cycloalkenyloxy, Cycloalkylamino, Aryl, Arylalkyl, Arylalkoxy oder Heterocyclyl oder eine der folgenden Gruppierungen steht:

20



worin

25 Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

R^5 für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht,

30 R^6 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht,

R⁷ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht,

5 R^8 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht, oder

R⁷ und R⁸ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Alkyl substituierten, heterocyclischen Ring stehen,

10

R⁹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Dialkylamino, über Stickstoff gebundenes, gesättigtes Heterocyclyl oder Aryl steht.

15 R³ für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht,

R⁴ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heterocyclyl steht.

20 2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

25 A für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes, verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes, durch ein oder zwei Heteroatome unterbrochenes, geradkettiges oder verzweigtes Alkandiyl mit 2 bis 6 Kettengliedern steht, wobei die möglichen Substituenten jeweils vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

30 Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carb-
amoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

35 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit
jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

5 jeweils geradkettiges oder verzweigtes, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

10 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

15 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

20 sowie jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch

Halogen, Cyano und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

25 und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen

30 und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy oder Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen

35 und/oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

5 und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkyl oder Dioxyalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, substituiertes Aryl oder Heterocycl, oder

10 A für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes, Cycloalkan-1,2-diyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder o-Phenyl steht, wobei als Substituenten die oben als Substituenten für A genannten, sowie Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen infrage kommen,

15 Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20 R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heterocycl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

25 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

30 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

35

- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
- 5 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;
- 10 Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- sowie jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch
- 15 Halogen, Cyano und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
- und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen
- 20 und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy oder Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
- 25 und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen
- und/oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
- 30
- 35

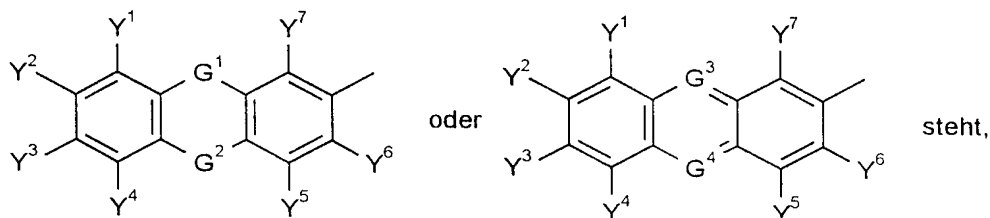
substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylalkyl, Heterocyclylalkyloxy oder Heterocyclylalkylthio oder

5 R^1 für Phenyl oder Naphthyl steht, an das ein Cycloalkylring mit 3 bis 10 Ringgliedern ankondensiert ist, wobei der Cycloalkylteil gegebenenfalls durch 1 bis 4 Alkylketten mit jeweils 1 - 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist und der Phenyl- bzw. Naphthylteil gegebenenfalls diejenigen Substituenten trägt, die für Y^1 bis Y^8 genannt sind, oder

10 R^1 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes, Benzoheterocyclyl mit 3 bis 12 Ringgliedern im Heterocyclylteil und einem, zwei oder drei Heteroatomen steht, wobei diejenigen Substituenten bevorzugt sind, die für Y^1 bis Y^8 genannt sind, oder

15

R^1 für einen Tricyclus

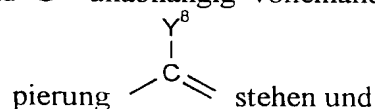


20

worin

25 G^1 und G^2 unabhängig voneinander für eine Einfachbindung, Alkandiyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Alkendiyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, Sauerstoff, Schwefel, -NH-, -NC₁-C₄- (Alkyl)- oder Carbonyl stehen,

G^3 und G^4 unabhängig voneinander für Stickstoff oder eine Grup-



30

$Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7$ und Y^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro;

5 Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

10 Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

15 R^2 für Hydroxy, Amino oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylamino, Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylteilen, jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes
20 Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkoxy, Cycloalkenyloxy, Cycloalkylamino, mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Ringen oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzyloxy, Naphthyl, Phenylamino oder Heterocyclyl mit 3 bis 8 Ringgliedern steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:
25

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

30 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

35 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit

jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

5 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

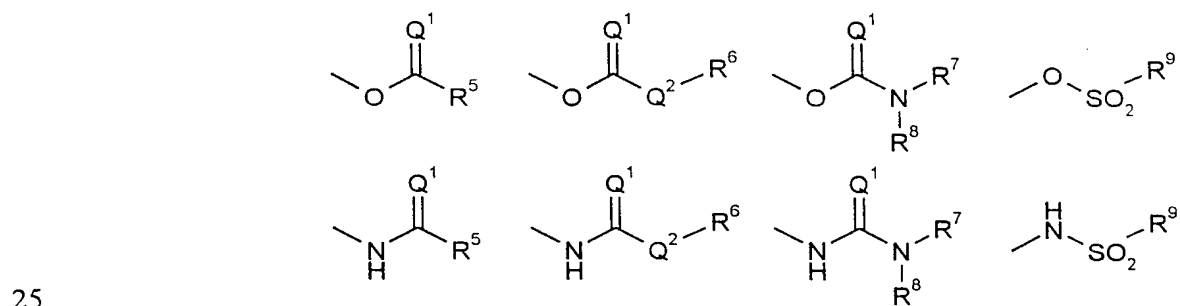
10 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

15 jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

20

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder

R² für eine der folgenden Gruppierungen steht:



worin

30 Q¹ und Q² unabhängig voneinander für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

- 5 R⁵ für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Arylteil durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,
- 10 R⁶ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Arylteil durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,
- 15 R⁷ für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Arylteil durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,
- 20 R⁸ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Arylteil durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, oder
- 25 R⁷ und R⁸ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten, heterocyclischen Ring stehen,
- 30 R⁹ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, über Stickstoff gebundenes Heterocycl mit 3 bis 7 Ringgliedern oder für jeweils gegebenenfalls im Arylteil durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,
- 35 R³ für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- R⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder Heterocycl mit 3 bis 12 Ringgliedern steht,

wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

- 5 Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;
- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- 10 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit
- 15 jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen
- 20 oder verschiedenen Halogenatomen;
- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Koh-
- 25 lenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;
- jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis
- 30 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- 35 Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

sowie jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch

5 Halogen, Cyano und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen

10 und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy oder Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

15 und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen

20 und/oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

25 substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylalkyl, Heterocyclylalkyloxy oder Heterocyclylalkylthio.

30 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

A für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Cyano oder Methoxy substituiertes 1,1-, 1,2- oder 2,2-Propandiyl, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3-Butandiyl oder 1,1-, 1,2- oder 1,3-(2-Methyl-propandiyl) steht, oder

35

für eine Gruppierung $-O-^*CH_2-$, $-NH-^*CH_2-$, $-N(CH_3)-^*CH_2-$ steht, wobei das mit * gekennzeichnete Atom mit R^4 verbunden ist, oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor, Cyano oder Methoxy substituiertes Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,2-diyl, Cyclopentan-1,2-diyl, Cyclohexan-1,2-diyl, Cycloheptan-1,2-diyl oder o-Phenylen steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

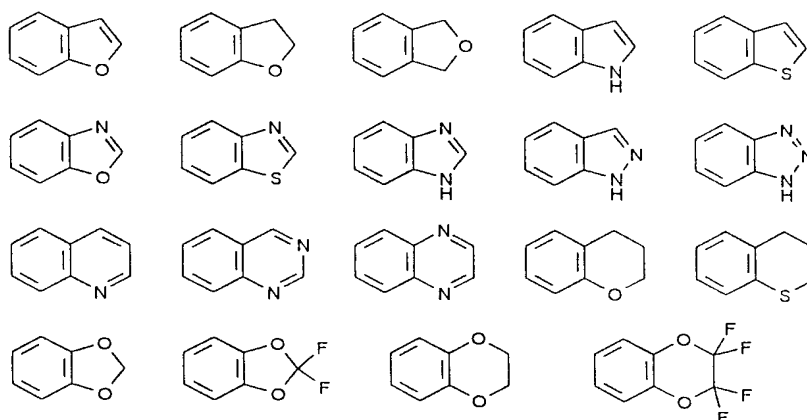
R^1 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Furyl, Pyrrolyl, Thienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Oxiranyl, Oxetanyl, Tetrahydrofuryl, Perhydropyranyl, Pyrrolidinyll, Piperidinyll oder Morpholinyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinomethyl oder Ethoximinomethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder

R^1 für Phenyl oder Naphthyl steht, an das ein Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctyl- oder Cyclononylring ankondensiert ist, wobei der Cycloalkylteil gegebenenfalls durch einfach bis vierfach durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-

oder t-Butyl substituiert ist und der Phenyl- bzw. Naphthylteil gegebenenfalls diejenigen Substituenten trägt, die für Y^1 bis Y^8 genannt sind, oder

5 R^1 für eine der nachstehenden Gruppierungen

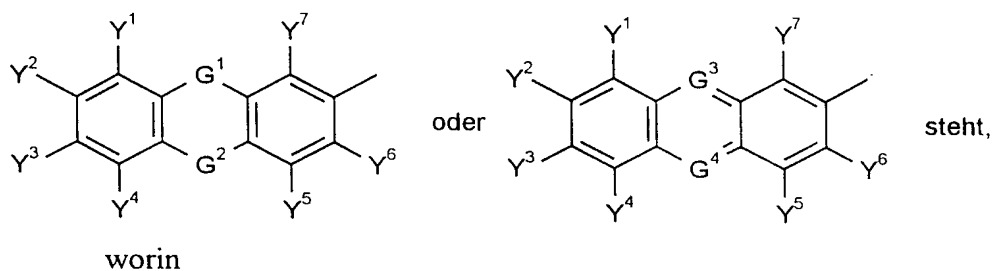


10

steht, die jeweils über ein beliebiges Kohlenstoffatom verbunden sind und die weiterhin jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch diejenigen Substituenten substituiert sein können, die für Y^1 bis Y^8 genannt sind, oder

15

R^1 für einen Tricyclus

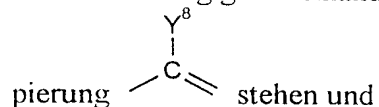


worin

20

G^1 und G^2 unabhängig voneinander für eine Einfachbindung, Methandiyl, Ethandiyl, Propandiyl, Ethendiyl, Sauerstoff, Schwefel, -NH-, -N(CH₃)- oder Carbonyl stehen und

G³ und G⁴ unabhängig voneinander für Stickstoff oder eine Grup-



Y¹, Y², Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷ und Y⁸ unabhängig voneinander für
 5 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl,
 n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-
 Heptyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio,
 Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl,
 10 Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluor-
 ethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy,
 Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Tri-
 fluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsul-
 15 fonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dime-
 thylamino, Diethylamino, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl
 oder Cyclohexyl stehen,

R² für Hydroxy, Amino oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,
 Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-
 Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Methoxy,
 20 Ethoxy, Allyloxy, Propargyloxy, Methylamino, Ethylamino, Dimethyl-
 amino, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methyl,
 Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl,
 Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclo-
 25 pentylamino, Cyclohexylamino oder jeweils gegebenenfalls substitu-
 iertes Phenyl, Benzyl, Benzyloxy, Naphthyl, Phenylamino oder
 Heterocyclyl mit 3 bis 8 Ringgliedern steht, wobei die möglichen
 Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausge-
 wählt sind:

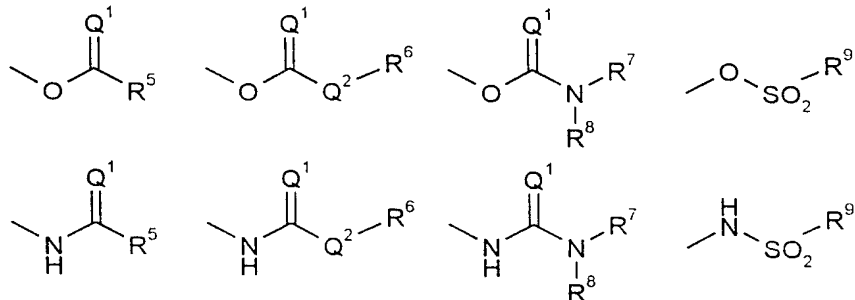
30 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy,
 Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-
 oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio,
 Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methyl-
 35 sulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluor-
 methoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy,

Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Tri-
fluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethyl-
amino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl,
Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methyl-
sulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl,
Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder
Ethoximinoethyl,

jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden
durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl
substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-
diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder Ethylen-
dioxy,

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder

R² für eine der folgenden Gruppierungen steht:



worin

Q¹ und Q² unabhängig voneinander für Sauerstoff oder Schwefel
stehen,

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-
Butyl oder für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil durch Fluor, Chlor,
Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-
Butyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, 1-
Phenylethyl oder 2-Phenylethyl steht,

- 5 R⁶ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl steht,
- 10 R⁷ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl steht,
- 15 R⁸ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl steht, oder
- 20 R⁷ und R⁸ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Methyl substituiertes Pyrrolidin-N-yl, Morpholin-N-yl, Piperidin-N-yl oder Piperazin-N-yl stehen,
- 25 R⁹ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Dimethylamino, Diethylamino, Pyrrolidin-1-yl, Morpholin-N-yl, Piperidin-1-yl oder für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl steht,
- 30 R³ für Wasserstoff oder für Methyl oder Ethyl steht,
- 35 R⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Furyl, Benzofuranyl, Pyrrolyl, Indolyl, Thienyl, Benzothienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Pyrimidyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Oxiranyl, Oxetanyl,

Tetrahydrofuryl, Perhydropyranyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

- 5 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluor-
 10 methoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl,
 15
 jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden
 20 durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy,
 25 Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

- 30 A für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Cyano oder Methoxy substituiertes 1,1-, 1,2- oder 2,2-Propandiyl, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3-Butandiyl oder 1,1-, 1,2- oder 1,3-(2-Methyl-propandiyl) steht, oder
 35 für eine Gruppierung -O-*CH₂-, -NH-*CH₂-, -N(CH₃)-*CH₂- steht, wobei das mit * gekennzeichnete Atom mit R⁴ verbunden ist, oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor, Cyano oder Methoxy substituiertes Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,2-diyl, Cyclopentan-1,2-diyl, Cyclohexan-1,2-diyl, Cycloheptan-1,2-diyl oder o-Phenylene steht,

5

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl, Pyridyl, Tetrahydrofuryl oder Perhydropyranyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

10

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder

15

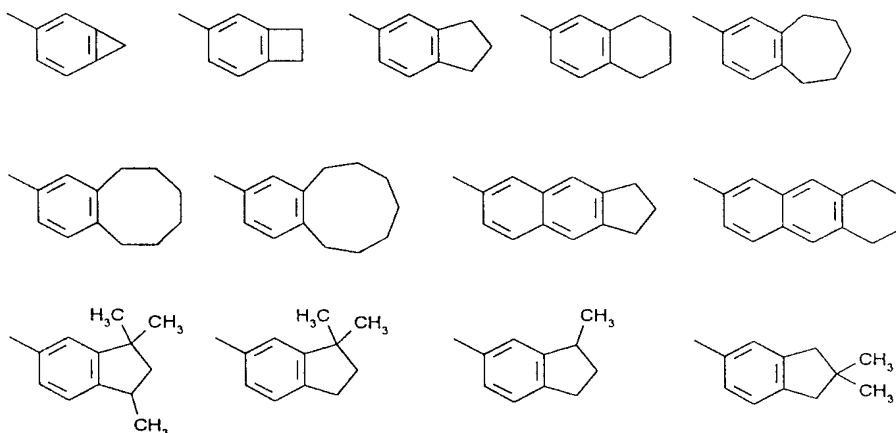
20

25

R¹ für eine Gruppierung

30

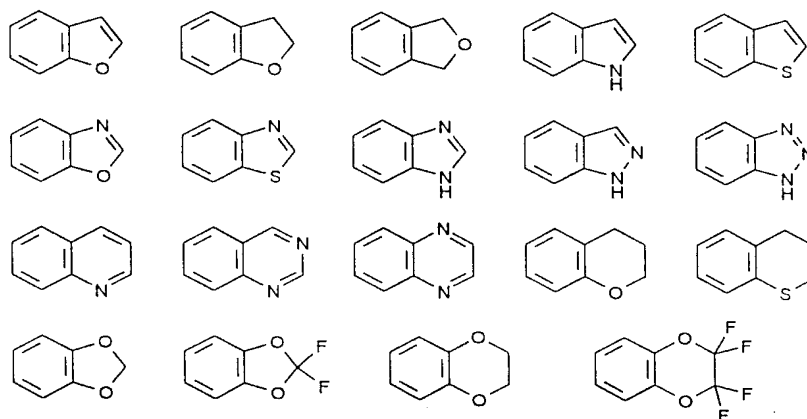
- 82 -



steht, die am Phenyl- bzw. Naphthylteil gegebenenfalls diejenigen Substituenten trägt, die für Y¹ bis Y⁸ genannt sind, oder

5

R¹ für eine der nachstehenden Gruppierungen

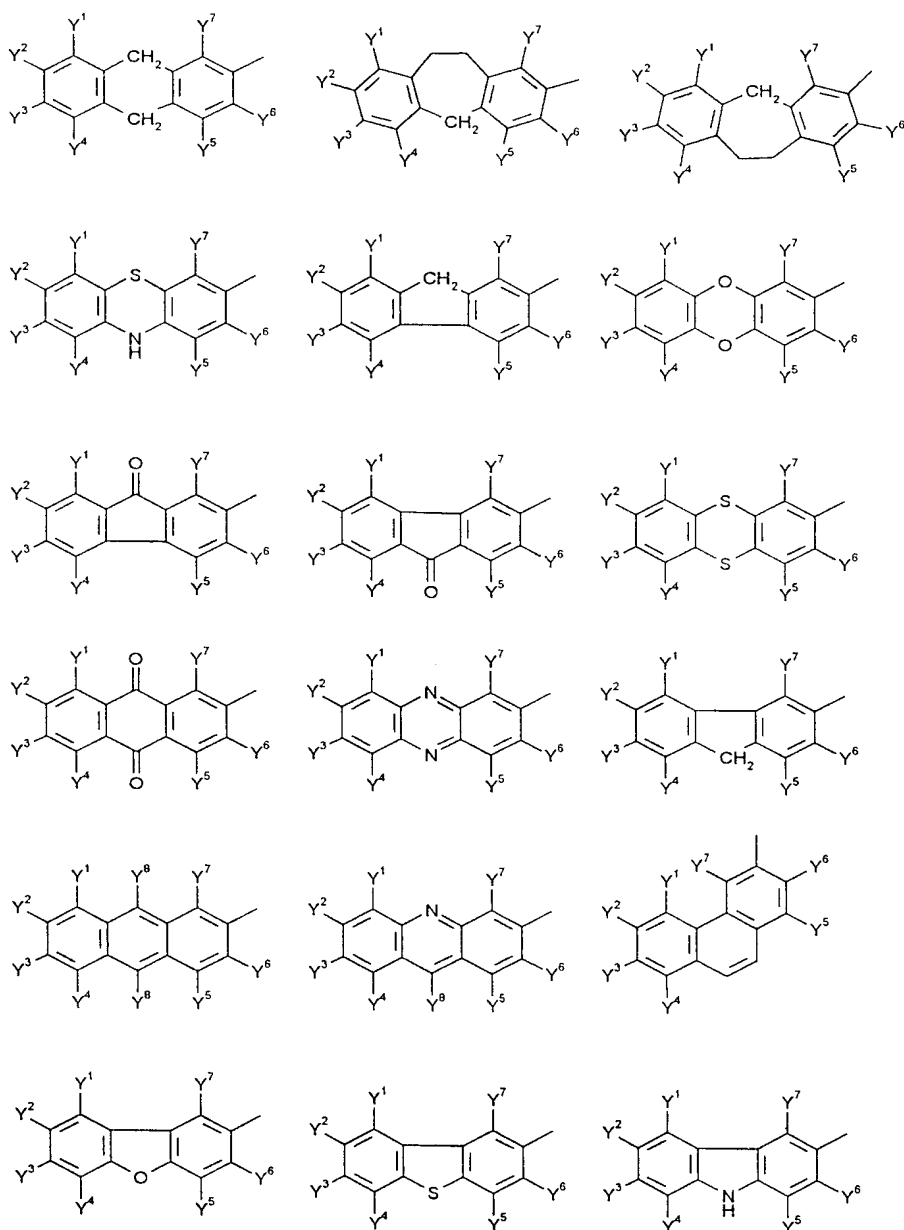


10

steht, die jeweils über ein beliebiges Kohlenstoffatom verbunden sind und die weiterhin jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch diejenigen Substituenten substituiert sein können, die für Y¹ bis Y⁸ genannt sind, oder

15

R¹ für einen Tricyclus



5

steht, worin

Y¹, Y², Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷ und Y⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluor-

10

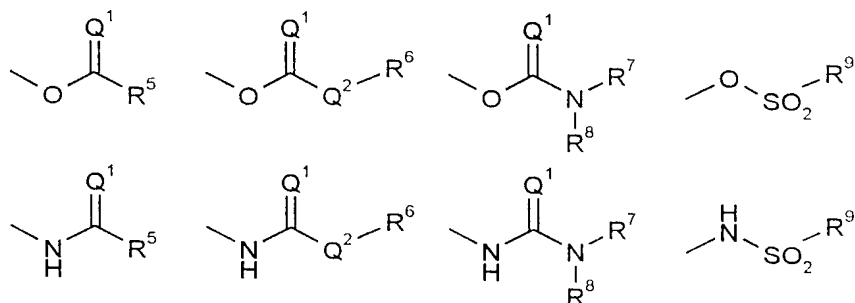
ethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl stehen,

R² für Hydroxy, Amino, Methyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Cyanophenyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Vinyl, Allyl, Methoxy, Fluormethoxy, Difluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluormethoxy, Cyanomethoxy, Ethoxy, Allyloxy, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzyloxy, Naphthyl, Phenylamino, Pyrrolidin-1-yl, Morpholin-N-yl, Piperidin-1-yl, Benzofuranyl, Thienyl, Benzothienyl, Pyridyl, Chinolyl, Tetrahydrofuryl oder Perhydropyranyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder

Ethylendioxy, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder

R² für eine der folgenden Gruppierungen steht:



worin

Q¹ und Q² unabhängig voneinander für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl steht,

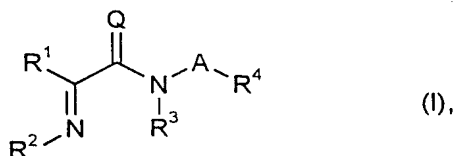
R⁶ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl steht,

R⁷ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl steht,

- 5 R⁸ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl steht, oder
- 10 R⁷ und R⁸ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für Pyrrolidin-N-yl, Morpholin-N-yl, Piperidin-N-yl, N'-Methyl-piperazin-N-yl stehen,
- 15 R⁹ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Dimethyl-amino, Diethylamino, Pyrrolidin-1-yl, Morpholin-N-yl, Piperidin-1-yl oder für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl steht,
- 20 R³ für Wasserstoff oder für Methyl steht,
- 25 R⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Furyl, Benzofuranyl, Pyrrolyl, Indolyl, Thienyl, Benzothienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Pyrimidyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Oxiranyl, Oxetanyl, Tetrahydrofuryl, Perhydropyranlyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:
- 30 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Pro-
- 35

5 pionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy; Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

- 10 5. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) bzw. Mitteln nach Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 15 7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) bzw. Mitteln nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Bekämpfung von Schädlingen.
- 20 8. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) bzw. Mitteln nach den Ansprüchen 1 bis 5 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)



in welcher

30

A für gegebenenfalls substituiertes, verzweigtes Alkandiyl, für gegebenenfalls substituiertes, durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenes, geradkettiges oder verzweigtes Alkandiyl, für gegebenen-

falls substituiertes Cycloalkandiyl oder für gegebenenfalls substituiertes Phenylen steht,

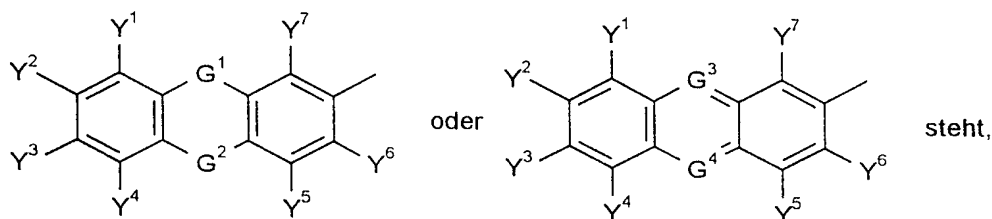
Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heterocyclyl steht,

R¹ für Aryl steht, an das ein Cycloalkylring ankondensiert ist, wobei sowohl der Arylteil als auch der Cycloalkylteil gegebenenfalls weitere Substituenten trägt, oder

R¹ für gegebenenfalls substituiertes Benzoheterocyclyl mit einem, zwei oder drei Heteroatomen steht, oder

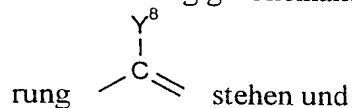
R¹ für einen Tricyclus



worin

G¹ und G² unabhängig voneinander für eine Einfachbindung, Alkandiyl, Alkendiyl, Sauerstoff, Schwefel, -NH-, -N(Alkyl)- oder Carbonyl stehen,

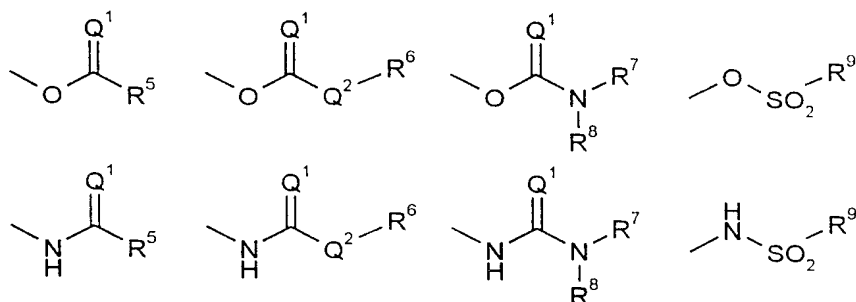
G³ und G⁴ unabhängig voneinander für Stickstoff oder eine Gruppierung



Y¹, Y², Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷ und Y⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls

substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl stehen,

5 R^2 für Hydroxy, Amino oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylamino, Dialkylamino, Arylamino, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkoxy, Cycloalkenyloxy, Cycloalkylamino, Aryl, Arylalkyl, Arylalkoxy oder Heterocyclyl oder eine der folgenden Gruppierungen steht:



10 worin

Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

15 R^5 für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht,

20 R^6 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht,

R^7 für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht,

25 R^8 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht, oder

R^7 und R^8 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Alkyl substituierten, heterocyclischen Ring stehen,

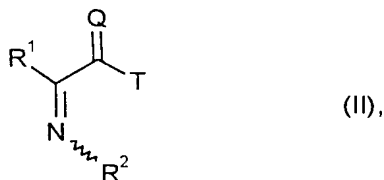
30 R^9 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Dialkylamino, über Stickstoff gebundenes, gesättigtes Heterocyclyl oder Aryl steht,

R^3 für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht,

5 R^4 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heterocyclyl steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man

10 a) Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel (II)



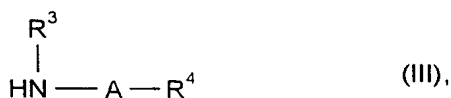
in welcher

15

R^1 , R^2 und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben und

T für Hydroxy, Halogen oder Alkoxy steht,

20 mit einem Amin der allgemeinen Formel (III)



in welcher

25

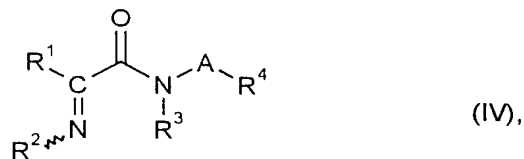
R^3 , R^4 und A die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- oder mit einem Hydrogenhalogenid hiervon -

30

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder daß man

b) Glyoxylsäureamide der allgemeinen Formel (IV)



5

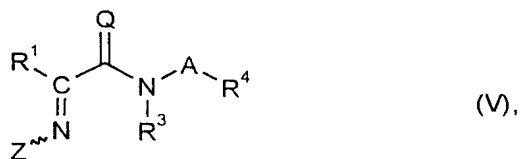
in welcher

A, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

mit einem Schwefelungsreagenz, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt, oder daß man

c) Glyoxylsäurederivate der Formel (V)



15

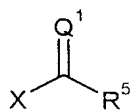
in welcher

A, Q, R¹, R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

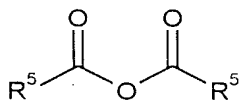
20

Z für Hydroxy oder Amino steht,

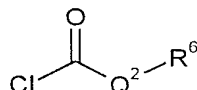
mit einem aktivierten Säurederivat aus einer der Formeln (VI) bis (XIII),



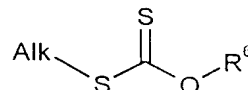
(VI)



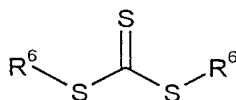
(VII)



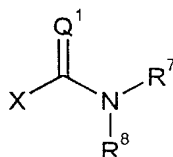
(VIII)



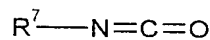
(IX)



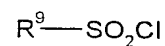
(X)



(XI)



(XII)



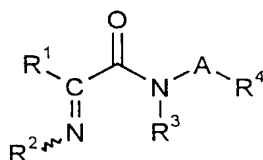
(XIII)

in welchen

5 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, umgesetzt.

10 10. Verbindungen der Formel (IV)



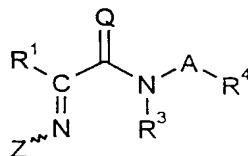
(IV),

in welcher

15

A , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen haben.

11. Verbindungen der Formel (V)



(V),

20

in welcher

A, Q, R¹, R³ und R⁴ die in Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen haben, und

Z für Hydroxy oder Amino stehen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/02062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C319/14 C07C323/04 C07C323/20 C07C391/02 C07C29/38
 C07C29/62 C07C33/46 C07C33/48 C07C35/52 C07F7/18
 C07C41/30 C07C43/313 C07C45/42 C07C49/713 C07C303/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	T. SHONO, ET AL.: "Electroorganic chemistry. 130. A novel trifluoromethylation reaction of aldehydes and ketones promoted by an electrogenerated base" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 56, no. 1, 4 January 1991, WASHINGTON, DC, US, pages 2-4, XP002009863 cited in the application	1, 16, 17
A	see the whole document	1-23
P, X	WO 97 19038 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 29 May 1997 see the whole document	1, 16, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 1998

Date of mailing of the international search report

02/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/02062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C305/06 C07C213/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	R.W. LANG: "Fluorine-containing organozinc reagents. Part III. A new formylation reaction of fluoroalkylzinc halides" HELVETICA CHIMICA ACTA, vol. 71, no. 2, 16 March 1988, BASEL, CH, pages 369-373, XP002054994 see page 370 - page 371 ---	1-23
A	M. MULLIEZ, ET AL.: "Synthèse d'alpha-hydroxysulfonates" TETRAHEDRON, vol. 49, no. 12, 19 March 1993, OXFORD, GB, pages 2469-2476, XP002029797 see the whole document --- -/--	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 1998

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/FR 97/02062

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	R. KRISHNAMURTI, ET AL.: "Preparation of trifluoromethyl and other perfluoroalkyl compounds with (perfluoroalkyl)trimethylsilanes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 56, no. 3, 1 February 1991, WASHINGTON, DC, US, pages 984-989, XP002054995 see the whole document ---	1-23
A	U. HARTKOPF: "Trialkylsilyl(trifluoromethyl)diazines as tailored reagents for nucleophilic trifluoromethylation" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, vol. 21, no. 6, 1982, WEINHEIM, DE, page 443 XP002054996 see the whole document ---	1-23
P,A	R. BARHDADI, ET AL.: "Direct electroreduction or use of an electrogenerated base: two ways for the coupling of polyhalogenated compounds with aldehydes or ketones" TETRAHEDRON, vol. 53, no. 5, 3 February 1997, OXFORD, GB, pages 1721-1728, XP002054997 see page 1722 ---	1-23
A	T. SHONO, ET AL.: "Novel synthesis of carbohydrates using electroreduction as key reactions" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 23, no. 46, 1982, OXFORD, GB, pages 4801-4804, XP002054998 see page 4801 ---	1-23
A	M. FUJITA, ET AL.: "Fluoride ion-catalysed generation and carbonyl addition of alpha-halo carbanions derived from alpha-halo organosilicon compounds" TETRAHEDRON, vol. 44, no. 13, 1988, OXFORD, GB, pages 4135-4145, XP002054999 see page 4137 - page 4138 ---	1-23
X	J.P. IDOUX, ET AL.: "Aromatic fluoroalkoxylation via direct displacement of a nitro or fluoro group" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 50, no. 11, 31 May 1985, WASHINGTON, DC, US, pages 1876-1878, XP002035728 see tables I,II ---	16
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/02062

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 359 404 A (R.A. GREY, ET AL.) 16 November 1982 see column 11, line 21 ---	16
X	E.J.P. FEAR, ET AL.: "Organic fluorine compounds, Part V. The instability of some sodium 1:1-di-H-perfluoroalkoxides and its effect on the yields of fluoroethers" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, April 1958, LETCHWORTH, GB, pages 1322-1325, XP002055004 see page 1322 - page 1323 ---	16
X	DE 10 76 113 B (FARBWERKE HOECHST) 25 February 1960 see the whole document ---	17
X	US 3 476 811 A (R.C. TERRELL) 4 November 1969 see the whole document ---	17
X	A.R. FERSHT: "Acyl-transfer reactions of amides and esters with alcohols and thiols. A reference system for the serine and cysteine proteinases. Concerning the N protonation of amides and amide-imidate equilibria" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 93, no. 14, 14 July 1971, WASHINGTON, DC, US, pages 3504-3515, XP002055000 see table II ---	17
X	EP 0 614 874 A (ELF ATOCHEM) 14 September 1994 see examples 5,6 ---	17
X	M.J. GREGORY, ET AL.: "Nucleophilic displacement reactions at the thiol ester bond V. Reactions of 2,2,2-trifluoroethyl thiolacetate" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 89, no. 9, 26 April 1967, WASHINGTON, DC, US, pages 2121-2127, XP002035731 see page 2122, left-hand column -----	17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02062

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9719038 A	29-05-97	FR 2741618 A AU 7699196 A	30-05-97 11-06-97
US 4359404 A	16-11-82	EP 0036939 A US 4346240 A	07-10-81 24-08-82
DE 1076113 B		NONE	
US 3476811 A	04-11-69	NONE	
EP 0614874 A	14-09-94	FR 2702476 A FR 2708599 A CA 2117150 A CN 1107832 A CZ 9400511 A JP 6298699 A	16-09-94 10-02-95 10-09-94 06-09-95 19-10-94 25-10-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De ... de Internationale No

PCT/FR 97/02062

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C07C319/14 C07C323/04 C07C323/20 C07C391/02 C07C29/38
C07C29/62 C07C33/46 C07C33/48 C07C35/52 C07F7/18
C07C41/30 C07C43/313 C07C45/42 C07C49/713 C07C303/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	T. SHONO, ET AL.: "Electroorganic chemistry. 130. A novel trifluoromethylation reaction of aldehydes and ketones promoted by an electrogenerated base" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 56, no. 1, 4 janvier 1991, WASHINGTON, DC, US, pages 2-4, XP002009863 cité dans la demande	1, 16, 17
A	voir le document en entier ---	1-23
P, X	WO 97 19038 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 29 mai 1997 voir le document en entier ---	1, 16, 17
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/03/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

English, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document International No

PCT/FR 97/02062

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C07C305/06 C07C213/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	R.W. LANG: "Fluorine-containing organozinc reagents. Part III. A new formylation reaction of fluoroalkylzinc halides" HELVETICA CHIMICA ACTA, vol. 71, no. 2, 16 mars 1988, BASEL, CH, pages 369-373, XP002054994 voir page 370 - page 371 ---	1-23
A	M. MULLIEZ, ET AL.: "Synthèse d'alpha-hydroxysulfonates" TETRAHEDRON, vol. 49, no. 12, 19 mars 1993, OXFORD, GB, pages 2469-2476, XP002029797 voir le document en entier --- -/--	1-23

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

English, R

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	R. KRISHNAMURTI, ET AL.: "Preparation of trifluoromethyl and other perfluoroalkyl compounds with (perfluoroalkyl)trimethylsilanes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 56, no. 3, 1 février 1991, WASHINGTON, DC, US, pages 984-989, XP002054995 voir le document en entier ----	1-23
A	U. HARTKOPF: "Trialkylsilyl(trifluoromethyl)diazines as tailored reagents for nucleophilic trifluoromethylation" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, vol. 21, no. 6, 1982, WEINHEIM, DE, page 443 XP002054996 voir le document en entier ----	1-23
P,A	R. BARHDADI, ET AL.: "Direct electroreduction or use of an electrogenerated base: two ways for the coupling of polyhalogenated compounds with aldehydes or ketones" TETRAHEDRON, vol. 53, no. 5, 3 février 1997, OXFORD, GB, pages 1721-1728, XP002054997 voir page 1722 ----	1-23
A	T. SHONO, ET AL.: "Novel synthesis of carbohydrates using electroreduction as key reactions" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 23, no. 46, 1982, OXFORD, GB, pages 4801-4804, XP002054998 voir page 4801 ----	1-23
A	M. FUJITA, ET AL.: "Fluoride ion-catalysed generation and carbonyl addition of alpha-halo carbanions derived from alpha-halo organosilicon compounds" TETRAHEDRON, vol. 44, no. 13, 1988, OXFORD, GB, pages 4135-4145, XP002054999 voir page 4137 - page 4138 ----	1-23
X	J.P. IDOUX, ET AL.: "Aromatic fluoroalkoxylation via direct displacement of a nitro or fluoro group" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 50, no. 11, 31 mai 1985, WASHINGTON, DC, US, pages 1876-1878, XP002035728 voir tableaux I,II ----	16
	----- -/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'ide internationale No

PCT/FR 97/02062

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9719038 A	29-05-97	FR 2741618 A AU 7699196 A	30-05-97 11-06-97
US 4359404 A	16-11-82	EP 0036939 A US 4346240 A	07-10-81 24-08-82
DE 1076113 B		AUCUN	
US 3476811 A	04-11-69	AUCUN	
EP 0614874 A	14-09-94	FR 2702476 A FR 2708599 A CA 2117150 A CN 1107832 A CZ 9400511 A JP 6298699 A	16-09-94 10-02-95 10-09-94 06-09-95 19-10-94 25-10-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D nde Internationale No
PCT/FR 97/02062

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 359 404 A (R.A. GREY, ET AL.) 16 novembre 1982 voir colonne 11, ligne 21 ---	16
X	E.J.P. FEAR, ET AL.: "Organic fluorine compounds, Part V. The instability of some sodium 1:1-di-H-perfluoroalkoxides and its effect on the yields of fluoroethers" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, avril 1958, LETCHWORTH, GB, pages 1322-1325, XP002055004 voir page 1322 - page 1323 ---	16
X	DE 10 76 113 B (FARBWERKE HOECHST) 25 février 1960 voir le document en entier ---	17
X	US 3 476 811 A (R.C. TERRELL) 4 novembre 1969 voir le document en entier ---	17
X	A.R. FERSHT: "Acyl-transfer reactions of amides and esters with alcohols and thiols. A reference system for the serine and cysteine proteinases. Concerning the N protonation of amides and amide-imide equilibria" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 93, no. 14, 14 juillet 1971, WASHINGTON, DC, US, pages 3504-3515, XP002055000 voir tableau II ---	17
X	EP 0 614 874 A (ELF ATOCHEM) 14 septembre 1994 voir exemples 5,6 ---	17
X	M.J. GREGORY, ET AL.: "Nucleophilic displacement reactions at the thiol ester bond V. Reactions of 2,2,2-trifluoroethyl thiolacetate" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 89, no. 9, 26 avril 1967, WASHINGTON, DC, US, pages 2121-2127, XP002035731 voir page 2122, colonne de gauche -----	17